新物理学シリーズ 10

電子・原子・分子の衝突

［改訂版］

理学博士
高柳 和夫 著

培風館

序　　文

本書は原子衝突論序説ともよんでよいものであるが，この原子衝突論という言葉にはなじみのうすい読者も多いと思うので，序文にかえてこの学問の位置づけを簡単にやっておきたい。まず原子分子が量子力学の最適の対象であることに注目しよう。ミクロの世界を支配する量子力学は，マクロの世界で我々が経験しよく知っている力学とはかなり異なった性格をもっている(本シリーズ「量子力学」参照)。その特徴がとりわけよく現われるのは原子分子やそれよりも小さな世界である。原子核も量子力学の支配する代表的な例題の一つである。しかしそこで中心的役割を演ずる核力は，現在でもまだ本当によくわかっているとはいいきれず，理論計算を実験事実とくらべるときにもあいまいさがつきまとう。それに反して原子分子の世界では，主として電気的・磁気的な力で話がすむ。これらの力についてはよくわかっているので，それだけあいまいさが少なく，実験ときわめて詳細な比較を行なって理論の可否をテストすることができる。通常の量子力学から一歩進んだ量子電磁力学や，相対性理論の効果なども，原子分子の世界で検証することができ，これにより物理学の基礎理論の妥当性が確かめられる。この場合，核物理学におけるような巨大な装置を必ずしも必要としないのも原子分子の研究の特徴であろう。それに原子分子はなんといっても原子核よりはずっと我々の身近な現象により多く結びついていて，なじみやすい。これらのことから，原子分子は量子力学をはじめて学ぶ人にとってのよい対象となっている。さらに，原子核構造はしばしば原子構造と比較して議論され，原子核衝突は原子衝突と多くの共通点をもっているので，将来，原子核物理学の研究をしようとする人にとっても，原子分子の理論や実験技術を学んでおくことがよい基礎的訓練である面が少なくないであろう。

さて原子分子については，その束縛状態の研究と散乱問題の研究が量子力学の作られた初期のころから平行して進められた。前者は限られた空間内に集中した粒子集団(原子とか分子)に許される定常状態を問題とし，後者は遠くからとんできた2粒子(または二つの粒子集団)間の衝突現象を対象としている。一般に衝突というと3粒子以上が同時に接近する多重衝突も含まれるが，本書ではもっぱら2粒子(または二つの粒子集団)間の衝突

を扱う。

そこで原子衝突論であるが，これは原子・分子・それらのイオン・自由電子などの間の衝突現象を扱う学問である。これらの衝突が重要な役割を演じているものの一つに宇宙空間がある。地球や他の惑星の上層大気，太陽や他の光り輝く星の大気，コロナ，またオリオン大星雲などのガス状星雲や星間空間の希薄な気体などの物理的性質は，かなりの程度まで原子衝突によってきまってくる。たとえば星間空間にある気体のかたまり（通常星間雲とよばれる）は，冷えて収縮したあげく新しい星になることがある。このようにして星は宇宙の各所でたえずつくられているが，その過程で重要な役目をする冷却というのはどういう現象であろうか。それは星間雲を構成している原子分子や電子の衝突により，熱エネルギーが光にかえられて星間雲の外へ逃げていくのがおもなすじ道である。そこで原子衝突が星の誕生を左右しているといえないこともない。もっと身近なところでは，極地方に見られるあの美しいオーロラが，実は上空からふり注ぐ高速の電子や陽子によって引き起こされる一連の衝突現象の結果なのである。電波を反射する電離層の物理的性質の中にも原子衝突抜きにしては論じられないものが多い。このように原子衝突論は宇宙空間科学・天体物理学の重要な基礎の一つとなっている。

以上のほか，放射線科学（各種放射線が物質に当たったときに生ずる諸現象を解明する学問）も原子衝突論を基礎としているし，気体中の放電現象も多数の原子衝突の集積にほかならない。

先にも述べたように，原子衝突は古くから研究されてきた主題であるが，実験技術の進歩や計算機の発達によって過去10年余りの間にこの学問の内容は一新されてしまった。今後もまだしばらくはその進歩が大いに望まれている基礎的分野の一つである。さて一口に原子衝突といってもその種類はきわめて多く，一冊の本でそれらをすべて論じることは到底できない。本書では原子衝突のいくつかの型をえらび出し，それらを例としてこの分野の学問の性格の一端を描きだすことを試みた。原子衝突論では量子力学が不可欠の道具となる。本書でもこれを用いることになるので，基礎的なことは簡単に説明しておいたが，もっと詳しいことは本シリーズの「量子力学」を参照していただきたい。

本書の構成を簡単に説明しておくと，第I部ではまず衝突確率を表わすのに最もふつうに用いられる断面積の概念を導入し，それを実験的に求め

る代表的な方法を若干説明する。続いて中心力場による散乱の理論と，その応用として分子線散乱実験の結果のいくつかを解釈する。第II部にはいって標的が内部構造をもつ原子であることを考慮し，その励起や電離を扱う理論的方法のいくつかを示し，とくに Born 近似についてやや詳しく述べる。この近似を通じて非弾性衝突の性格をかなりのところまでつかむことができる。Born 近似で処理しきれない場合の代表として低エネルギー電子と原子の衝突についての二，三の話題が説明されたあと，イオンと中性原子の衝突の理論が簡単に紹介される。この理論は中性原子同士の衝突でもほとんどそのまま使えるものである。第III部に移って分子と電子・原子の衝突または分子同士の衝突が取り上げられ，ごく簡単にではあるが化学反応にもふれる。

大部分の章には演習問題をつけた。ただし問題の数は少数で必ずしも本書で扱っているすべての話題にわたっていない。今後版を改めるときにはこの点を改善したいと考えている。

本書の完成までに多くの人に直接間接のお世話になっているが，なかでも宇宙航空研究所の足原修氏は原稿を通読し大部分の数式をチェックして多くの有益なコメントをして下さった。また，原稿完成後出版にこぎつけるまでの段階では培風館の村山高志氏に全面的にお世話になった。特に記して謝意を表したい。

1972 年 5 月

高柳和夫

改訂版への序文

20年余り前に初版を出してから，原子衝突論の初歩を日本語で書いた手ごろな本がほかになかったこともあって，多くの方々にご利用頂けたことは著者として大変嬉しいことであった。はじめに入れ損なった項目や，その後の研究発展によってわかってきたことも少なくないことから，改訂版を出してはという要望を多くの方々から頂いていた。このたびようやく第2版を送り出すことになった。

この20年間，原子衝突過程の知識はますますその重要性を増してきた。たとえば，核融合研究では多様な衝突過程についての信頼できるデータが必要となってきている。星間分子雲の研究では実験困難な低エネルギー分子衝突過程(回転遷移や化学反応)についての理論研究が望まれている。レーザー利用を含む実験技術の進歩によって高励起原子が実験室で作られるようになり，それに関連して質的に新しい理論研究が進んでいる。加速器利用の拡大やイオン源の開発と結びついて多価イオンの研究が注目されている。こうした状況をふまえてこの分野の研究の進歩は質・量ともに著しいものがあり，いまもそれが続いている。

これらの成果をこの程度の本一冊に収めることは到底できないし，筆者一人でやれることでもない。さらに，初版のうち基本的なはじめの数章はあまり変える必要がないと思ったのと，あとの部分を全面的に書き換えるとなるとさらに時間がかかってしまうおそれがあったので，今回は全面改訂は避け旧版をできるだけ保存しながら新しい項目をいくつか追加する程度にとどめた。とくに筆者自身の研究分野から二，三の項目を選んでやや丁寧な記述を加えた。また多くの箇所で説明をいっそうわかりやすくするように努めた。このほか近年新しい物理学用語集(『学術用語集：物理学編(増訂版)』培風館，1990)が作られたことも考慮して，術語や併せて言葉遣いなども若干改めた。引用文献リストも完全とはいえないがかなりの程度書き加えた。

改訂作業をはじめてからいろいろな事情で多忙のため完成まで何年もかかってしまった。期待して下さった皆様には大変申し訳ないことと思っている。それにしては余り変わっていないではないかとのご批判が予想されるが，将来また機会があればさらに改善を試みたいので，読者諸賢のご教示を頂ければ幸甚である。

1995年秋　　　　高 柳 和 夫

目　　次

I.　粒子線の散乱

1.　衝突断面積　1〜23

2.　球対称粒子の散乱(中心力場による散乱)　24〜54

3.　分子線の散乱　55〜74

II. 荷電粒子と原子の衝突

III. 分子を含む衝突過程

I　粒子線の散乱

1. 衝突断面積

1-1　衝突確率の測定

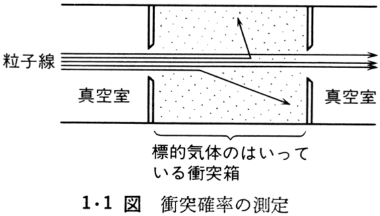
測定のやり方　衝突確率を測定するのに最もよく用いられる方法は，衝突する粒子の一方を**粒子線**(ビーム)の形にし，それを**標的気体**に当てるやり方である。たとえば電子線を作るにはどうしたらよいであろうか。自由電子は，金属を熱したり，金属に十分波長の短い紫外線を当てたり，気体放電をさせたりして作りだすことができる。イオンもまた放電によって作られる。適当な電場をかけることによって電子またはイオンを引きだし，それらを適当なエネルギーに加速することができる。放電でイオンを作るときにはいろいろなイオンが同時に作られるものと覚悟しなければならない。たとえば水素ガスの中で放電を起こすと，正のイオンとしては分子イオン $H_2{}^+$ のほかに，原子イオン H^+ や，重い分子イオン $H_3{}^+$ もできてしまう。これらを分離するためには**質量分析器**を通さなければならない。一定の向きに出てくる同じ質量同じ電荷の粒子について，エネルギーをさらによくそろえたいと思うならば，この粒子線をさらに適当な電場または磁場の中へ入れてやるとよい。そうすると入射速度の違うものは一般に違った軌道を進むであろう。そこで特定の軌道を走ってきたものだけを取りだせば，それらのエネルギーはよくそろっていることになる。最近の実験技術の進歩により，電子についてはエネルギーのばらつきが 1 meV（ミリエレクトロンボルト。1 eV はおよそ 1.6×10^{-12} erg）くらいしかないビームが作られるようになってきている。

中性の原子分子のビームを作るふつうの方法は，室温で気体のものはそのまま，そうでないものは熱して蒸気にして箱の中に入れ，その箱の壁にあけた小さな穴を通して真空室の中へ導くやり方である。箱の中の分子は熱運動をしているので，ちょうど穴に向かってとんできた粒子は真空室へとびだしてしまうのである。穴から出た粒子はいろいろな方向へとび去るが，適当なスリットを何個か用いることによって，方向のそろった粒子線にすることができる。このようにして得られる粒子線は箱の中にいたときの温度に応じてある連続的な速度分布をしている。速度一定のものを取りだすには，たとえば速く回転している何個かの同軸歯車を用意し，歯の間隙を通ってビームが走るようにしてやるとよい。歯車の間隔，歯の数，回転数などを加減することにより，特定の速度の粒子だけがうまく全部を通りぬけるようにすることができる。しかし，この方法では(温度をちょっと高くしたくらいでは)高速粒子線を作りだすことはできない。高速中性粒子線を作るふつうの方法は，イオンを電場で加速して高速にしたあと，それを**中性化**するやり方である。負イオンなら電子をはぎとるのは比較的容易である。正イオンの中性化には**電荷移行**が用いられる。たとえば高速ヘリウムイオン He^+ のビームをヘリウム気体に入れてやると，

$$He^+ + He \longrightarrow He + He^+ \tag{1}$$

という電荷移行が起こり，その際，高速粒子はほとんど速度や運動の向きを変えないので高速中性粒子線が得られる。ただし，こうして作られた中性 He の中には，いろいろな内部状態のものがまざっている可能性があることを忘れてはならない。

とにかくこのようにして粒子線が作られたとし，それが標的気体のはいっている**衝突箱** (collision chamber) の中に導き入れられたとしよう。気体の中で衝突を起こさず，無事に箱の他端までたどりついたものは，そこにあけられた小さな穴を通って再び真空室にとびだし，適当な方法で検出されるものとする。もし途中で衝突が起これば，ビームの中の原子分子は一般にはじめと違う方向へ走りだすので，再び真空室にとびだすことができない(1·1 図参照)。そこで，衝突箱にはいった粒子のうちどれだけが無事に外へ逃げてこられるか



1·1 図　衝突確率の測定

を，いいかえると衝突箱の中でのビームの減衰を，測定すれば衝突確率が求められることになる。これを式で書いてみると以下のようになる。

衝突確率の算出　まず**ビームの強度**は，ビームに垂直な単位面積を通り，毎秒やってくる粒子の数で測ることにし，これを記号 I_1 で表わそう。入射粒子に 1，標的粒子に 2 の添字をつけて区別し，ビーム中の入射粒子の数密度を n_1，速度を v とすると，入射ビームの強度は

$$I_1 = n_1 v \tag{2}$$

である。ビームがその進行方向に微小距離 dx だけ進む間に起こる衝突の数は，I_1 にも dx にも，また標的気体の数密度 n_2(単位体積中の分子数)にも比例する。衝突しただけビームの強さがへることから

$$dI_1 = -\sigma I_1 n_2 dx \tag{3}$$

とおける。σ は比例係数で，両辺の次元をくらべてみるとこれが面積の次元をもつ量であることがわかる。ビームの中の 1 個の粒子についてみれば単位距離進む間に衝突する確率(たとえば cm^{-1} 単位で測られる)は(3)から

$$P_1 = \sigma n_2 \tag{4}$$

であることがわかる。

(3)の右辺に含まれている $n_2 dx$ は，単位断面積で厚みが dx の空間内にある標的の数であるから，両辺をこの数で割ってみてわかるように，標的粒子 1 個あたりの衝突頻度は

$$\nu = I_1 \cdot \sigma \tag{5}$$

である。

こんどはビームといっしょに動く座標系から見ることにすると，粒子 1 はすべて静止しており，逆に 2 の粒子が速度 v で一斉に動いていることになる(気体 2 の熱運動の速度は v より十分小さいとしてここでは無視しよう)。この 2 の粒子のうちの 1 個が 1 の粒子と衝突する単位的時間あたりの頻度は，単位時間に進む距離と単位距離進むごとの衝突確率 P_2 との積で

$$\nu = P_2 \cdot v \tag{6}$$

と書ける。これが(5)と等しくなければならないことから，(2)を用いて

$$P_2 = n_1 \sigma \tag{7}$$

が得られるが，これは(4)で 1 と 2 を入れかえたものになっていて，比例係数 σ は 1 から見ても 2 から見ても同じになっている。ところで，(5)の

関係を見ると，比例係数 σ はビームの通路に置かれた一つの標的粒子が経験する衝突の頻度 ν を入射ビームの強度 I_1 で割ったものとして定義することもできることがわかる(この結果はあとで利用する)。

さて，(3)を微分方程式と見て I_1 について解けば

$$I_1(x)=I_0\exp(-\sigma n_2 x) \tag{8}$$

が得られる。x は衝突箱にはいってからの距離を，I_0 は箱にはいってくる入射ビームの強さを表わす。箱の中に含まれるビームの長さを L とし，衝突しないで出てくるビームの強さ $I_1(L)$ を測れば

$$\frac{I_1(L)}{I_0}=\exp(-\sigma n_2 L) \tag{9}$$

によって衝突確率 $P_1=\sigma n_2$ がわかり，気体の温度・圧力から n_2 を求めれば，結局，比例係数 σ が決定できる。

1-2 衝突断面積

いま気体粒子 2 は半径 R_2 の球であり，入射粒子 1 は大きさを無視できるくらいに小さいとし，古典力学によって衝突頻度 ν を計算して(5)の右辺に等しいとおくと，容易に

$$\sigma=\pi R_2^2 \tag{10}$$

が得られる。つまり比例係数 σ はこの場合標的粒子の幾何学的断面積に等しい。もし粒子 1 も有限半径 R_1 をもつ球であるとすると，上式は拡張されて

$$\sigma=\pi(R_1+R_2)^2 \tag{11}$$

となる。実際の原子分子は球形とはかぎらないし，経験によれば衝突の速度とともに σ の大きさも変わってしまう。しかし(3)または(5)で定義される σ はふつう**有効衝突断面積**(effective collision cross section)または単に断面積といわれ，衝突の確率を表わすために最も多く用いられる量となっている。

20 世紀はじめ頃の論文では，標的気体を 0°C，1 mmHg の状態にしたときの P_1 で実験結果を整理し，これを単に**衝突確率**とよんだ。これを P_c と書くことにしよう。このような標準状態における単位体積中の分子数 n_2 は

$$\frac{\text{Avogadro(アヴォガードロ)数(1 mol の分子数)}}{\text{0°C, 1 気圧での 1 mol の気体の体積}\times 760.0}=3.536\times 10^{16}\,\mathrm{cm^{-3}}$$

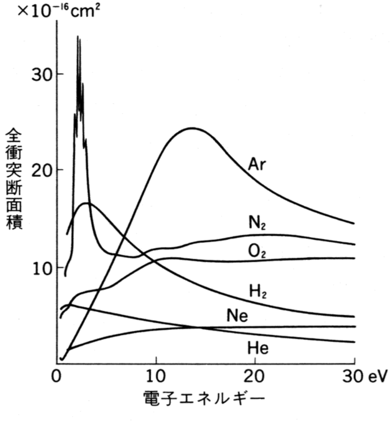
に等しいので，衝突確率 P_c と断面積 σ の関係は(4)から

$$\sigma = P_c(\mathrm{cm}^{-1}\ \text{単位}) \times 0.2828 \times 10^{-16}\,\mathrm{cm}^2 \tag{12}$$

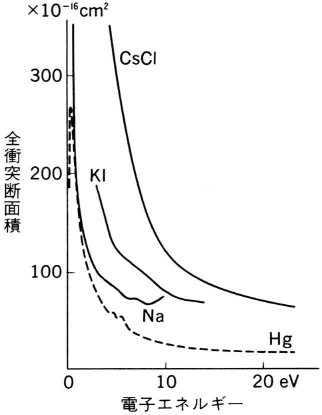
で与えられる。

衝突断面積の実例　ところで，原子や小さな分子の大きさの程度はÅを単位として測るとちょうど都合がよいといわれる。それで(11)の R_1 と R_2 が1Å程度とすると，断面積 σ は $10^{-15}\,\mathrm{cm}^2$ くらいと推定される。事実，原子線が気体分子によって散乱されるときの衝突断面積はその程度の値であることが少なくない。しかし室温気体の中の分子のもつ速度程度での衝突では，ときとしてこの予想値よりはるかに大きい(たとえば $10^{-13}\,\mathrm{cm}^2$ くらいの)値が得られることがある。電子線と気体分子との衝突でも断面積は速度とともに大きく変わるが，とくに20 eVあたりから下のエネルギー領域での変化が著しい。また標的分子の種類による差も大きく，1 eVの電子に対する断面積は標的を単原子に限っても，$10^{-16}\,\mathrm{cm}^2$ 以下の小さいものから $10^{-13}\,\mathrm{cm}^2$ に近い大きいものまでさまざまである。電子散乱に対する若干の標的の衝突断面積の実例を1·2，1·3図に示す。

これらの断面積を(12)によって衝突確率 P_c に換算すると，低エネルギー電子に対しては，$P_c = 10^2 \sim 10^3\,\mathrm{cm}^{-1}$ であることがわかる。すなわち，0℃，1 mmHgの標的気体の中では電子が1 cm進む間に100回から1000回



1·2 図　電子衝突に対する全断面積の例



1·3 図　電子衝突に対する全断面積の例
（大きな値をもつもの）

以上も衝突することとなる†。このような条件では，(9)でわかるように衝突箱をぬけだしてきて検出される粒子はほとんどなくなってしまい，また，たまに出てくるものも箱の中で何回も衝突してきたものばかりで，このような実験から衝突断面積を正確に求めることは望めない。そこで実験を行なうときには $P_1 \times L$ が1より十分小さいような条件を作らなければならない。つまり，ビームの走る距離 L を極端に小さくするか，衝突箱の中の気体の圧力を十分小さくしなければならない。

P_1 の逆数

$$l_1 = \frac{1}{P_1} = \frac{1}{n_2 \sigma} \tag{13}$$

は，粒子1が気体2の中を走るとき，相つぐ衝突の間の平均距離で，**平均自由行程**(mean free path)とよばれる。これを用いると，断面積を求める実験では l_1 が L より十分大きくなるような条件で行なわなければならないといってもよい。

---

† P_c 本来の意味は，$P_c \cdot s \ll 1$ となるような短い距離 s を進む間に衝突が起こる確率が $P_c \cdot s$ であるということである。

ついでに，Lは1·1図で箱の中に含まれたビームの長さであると考えてきたが，実際の実験では標的気体が穴から真空室に流れ出るので，実質的なLは箱の幾何学的な長さよりやや大きくなることを注意しておこう。このため，断面積測定実験でLを余り小さくしてしまってはいけない。

特定の衝突に対する断面積　以上では衝突の有効断面積を(4)または(5)で定義できるとしたが，その場合の衝突がどういう衝突かについては何も考えなかった。しかし多くの目的には衝突の種類を区別することが必要である。たとえば衝突する二つの粒子の内部状態には何の変化も起こさず，したがって，相対運動のエネルギーも前のままで衝突を終わるいわゆる**弾性衝突**(elastic collision)と，それ以外の**非弾性衝突**(inelastic collision)が区別されなければならないし，後者はさらに内部に生じた変化によって分類される。その中には一方または両方の粒子がはじめよりも高いエネルギー準位にとび移る**励起**(excitation)，はじめ原子分子の中にあった電子1個ないし数個が十分大きいエネルギーをもらい自由になってとびだす**電離**(ionization)，分子衝突における**化学反応**等をはじめ，さまざまな衝突が含まれる。衝突前に一方の粒子が励起状態にあるとき，衝突によって低い状態へ移り，余分のエネルギーを相対運動へ渡す場合がある。**脱励起**(de-excitation)である。これを第二種の衝突(collision of the second kind)とか超弾性衝突(superelastic collision)とよぶこともあったが，最近はあまり聞かれなくなった。さらに一方または両方の粒子が散乱される方向についての知識が必要となる場合もある。

ここで断面積の定義，たとえば(5)をもう一度ながめてみよう。左辺は一つの標的粒子が単位時間に経験する衝突の数で，衝突の種類は問題にしないものであった。もしここで特定の型の衝突が起こる頻度だけを考えるなら，右辺にあるσはその特定の型の衝突に対する断面積になる。これは前に考えた断面積の一部分にあたるので**部分断面積**(partial cross section)とよばれ，これに対してあらゆる型の衝突の部分断面積を加え合わせたもの(つまり前に考えた断面積)は**全断面積**(total cross section)とよばれる。一方，散乱方向に関しては，たとえば入射方向を極軸にえらんだ極座標でθ、φの方向の微小立体角$d\omega \equiv \sin\theta\ d\theta d\varphi$の中に入射粒子が散乱されて出てくるような衝突断面積を**微分断面積**(differential cross section)とよんで，向きで積分したものと区別する。

ある特定の型(それを記号でaと書こう)の衝突をし，入射粒子がθ, φ方

向の微小立体角 $d\omega$ に散乱される現象の微分断面積は $d\omega$ に比例するから

$$q_{\mathrm{a}}(\theta, \varphi)d\omega \tag{14}$$

と書くことにすれば

$$\int q_{\mathrm{a}}(\theta, \varphi)d\omega=\sigma_{\mathrm{a}} \tag{15}$$

$$\sum_{\mathrm{a}} \sigma_{\mathrm{a}}=\sigma \tag{16}$$

の関係が成り立つ。(16)での和はあらゆる可能な衝突の型について行なうものとする。なお，微分断面積を図示または数表にするときは，単位立体角あたりの値，つまり q_{a} を掲げるのが普通である。

なお，特定の型aの現象が起こる確率を比 $\sigma_{\mathrm{a}}/\sigma$ で表わしている論文がしばしば見られる。つまり1回の衝突ごとの確率である。しかしこの比には分母の σ として用いた数値の精度が影響し，互いにくい違った測定値が報告されているとき，どの σ を用いたか読者が判断に苦しむこともあるから，なるべくはこのような比でなく，σ_{a} そのものを示すようにしてほしいものである。

1-3　実験室系(L系)と重心系(C系)

L系とC系の関係　1-1で述べた実験では，ほとんど止まっているとみてよい粒子2に，ある速度 v をもつ粒子1がとんできて衝突するという場合を考えた。しかし2章以下で論じるように，理論的に衝突現象を扱うには，この2粒子全体の重心が止まっているような座標系での記述が一層便利である。この二つの表わし方の基礎となる座標系をそれぞれ**実験室系**(laboratory system, 略してL系)，**重心系**(center-of-mass system, 略してC系)とよんで区別するが，断面積について一方での表現から他方での表現をどうして求めるかについて考えておく必要がある。

一般に二つの粒子線が交わっているとき，その交差部分の単位体積内で単位時間あたり起こる特定の型aの衝突数は，(2)，(5)等を組み合わせて $n_1 n_2 v \sigma_{\mathrm{a}}$ と書ける。n_1，n_2 は二つの粒子線それぞれの中の粒子の数密度，v は相対速度，σ_{a} は断面積である。本書では相対性理論を必要とするような高速衝突は扱わないので，時間の間隔や体積要素は互いに一定速度で運動する2人の観測者の間で変わらない。したがって衝突数 $n_1 n_2 v \sigma_{\mathrm{a}}$ も座標系の運動に無関係と考えてよい。ところで n_1，n_2，v も座標系の運動に

よらず同じだから，結局，(前に述べたことの再確認になるが) 断面積 σ_a が不変量であることがわかる。ただ問題となるのは散乱後の速度方向である。これは見る人によって変わってくる (鉛直に降る雨も動いている列車の窓から見れば斜に降って見える)。粒子散乱の方向が C 系で見て θ, φ, L 系で見て Θ, Φ の方向とし，一方の微小立体角 $d\omega$ が他方では $d\Omega$ に見えるとする。微分断面積の関係

$$q^{\mathrm{C}}(\theta,\ \varphi)d\omega=q^{\mathrm{L}}(\Theta,\ \Phi)d\Omega \tag{17}$$

において一般には $d\omega \neq d\Omega$ なので，$q^{\mathrm{C}} \neq q^{\mathrm{L}}$ となる。

粒子１の入射方向を極方向とするとき，θ や Θ は入射方向と散乱方向のなす角なのでそれぞれの座標系での**散乱角**とよばれる。φ と Φ は軸方向のまわりの回転角で，$\varphi=\Phi$ ととることができる。簡単な計算により(演習問題 1．の 1.) θ と Θ の関係式は

$$\tan\Theta=\frac{m_2\sin\theta}{m_1+m_2\cos\theta} \tag{18}$$

で与えられる。m_1, m_2 は入射粒子，標的粒子の質量である。この関係を用いて θ を Θ の関数とみて $d\theta/d\Theta$ を求めれば，(17)により

$$q^{\mathrm{L}}(\Theta, \Phi)=q^{\mathrm{C}}(\theta, \varphi)\frac{\sin\theta}{\sin\Theta}\cdot\frac{d\theta}{d\Theta}, \qquad \Phi=\varphi \tag{19}$$

の公式で断面積の間の変換ができる。とくに入射粒子と標的粒子の質量が等しいとき ($m_1=m_2$)，(18)の簡単な変形でわかるように $\Theta=\theta/2$ である。

重心運動と相対運動　質量がそれぞれ m_1, m_2 の二つの粒子が速度 $\boldsymbol{v}_1$, $\boldsymbol{v}_2$ で運動しているとき，この粒子系の運動エネルギーは

$$E=\frac{1}{2}m_1\boldsymbol{v}_1^2+\frac{1}{2}m_2\boldsymbol{v}_2^2 \tag{20}$$

であるが，変形によりこれを

$$E=\frac{1}{2}(m_1+m_2)\boldsymbol{v}_{\mathrm{g}}^2+\frac{1}{2}\mu\boldsymbol{v}^2 \tag{21}$$

と書くことができる。ただし $\boldsymbol{v}_{\mathrm{g}}$, $\boldsymbol{v}$, μ はそれぞれ

重心速度　$$\boldsymbol{v}_{\mathrm{g}}=\frac{m_1\boldsymbol{v}_1+m_2\boldsymbol{v}_2}{m_1+m_2} \tag{22}$$

相対速度　$$\boldsymbol{v}=\boldsymbol{v}_1-\boldsymbol{v}_2 \tag{23}$$

換算質量　$$\mu=m_1m_2/(m_1+m_2) \tag{24}$$

である。(20)と(21)が等しいことは，(21)に(22)～(24)を代入してみれば容易に示される。(21)の右辺の二つの項はそれぞれ重心運動のエネルギーと相対運動のエネルギーを表わしている。いま衝突する二つの粒子のほか

には，これらの粒子に力を及ぼすものが何もないとすると，重心速度 $\boldsymbol{v}_g$ はどのような型の衝突をやっても不変である。したがって，励起・電離などの非弾性衝突を起こすのに必要なエネルギーはすべて相対運動のエネルギーから供給しなければならない。

再びL系とC系に戻ろう。L系で衝突前の状態では $\boldsymbol{v}_1=\boldsymbol{v}$, $\boldsymbol{v}_2=0$ であるから，全系の運動エネルギーは $E_0=\frac{1}{2}m_1v^2$ であり，このうち重心運動のエネルギーが $E_0m_1/(m_1+m_2)$，相対運動のエネルギーが $E_0m_2/(m_1+m_2)$ であることは一般式(21)から容易にわかる。この場合C系から見ると，重心が止まっているのだから重心運動のエネルギーは0であり，二つの粒子の運動エネルギーの和はL系での速度ベクトルを用いて

$$\frac{1}{2}m_1(\boldsymbol{v}-\boldsymbol{v}_g)^2+\frac{1}{2}m_2\boldsymbol{v}_g{}^2$$
$$=\frac{1}{2}m_1\left(\frac{m_2}{m_1+m_2}\right)^2\boldsymbol{v}^2+\frac{1}{2}m_2\left(\frac{m_1}{m_1+m_2}\right)^2\boldsymbol{v}^2=\frac{1}{2}\mu\boldsymbol{v}^2 \qquad (25)$$

と書ける。ここで $\boldsymbol{v}_g=\boldsymbol{v}m_1/(m_1+m_2)$ を用いた。この結果からもわかるようにC系での全運動エネルギーはL系での相対運動のエネルギーにほかならない。

励起や電離など，外からのエネルギー供給があってはじめて起こる現象を見るためには，衝突前の相対運動エネルギーが，必要とされる最低エネルギー ΔE 以上でなければならない。この ΔE をこの非弾性衝突のしきい値エネルギー(threshold energy)または単にしきい値という。

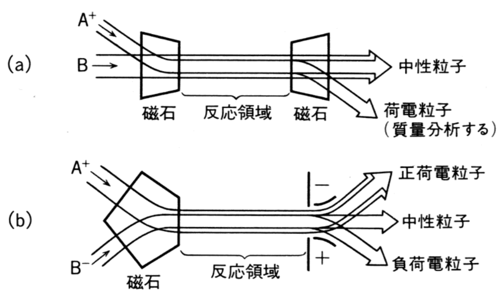
1-4　粒子線の交差・合流

すでに述べてきたように粒子線(粒子ビーム)を気体に入射させるという形の実験が，従来最も多く行なわれてきた。しかしこれでは標的気体分子の熱運動のために衝突の相対速度は厳密にいうと一定でない。この欠点は気体を十分冷やして熱運動を少なくすることでかなり除けるが，そうすると液化点がごく低いものを除き衝突箱中の分子数密度が低くなりすぎるおそれがある。もっと具合の悪いのは，H原子とかOH基とか He^+ イオンなどの気体を衝突箱の中に入れておくことができないことである。すなわちHやOHはすぐに反応して H_2, H_2O, O_2 などの安定な分子になってしまい，イオンも中性になってしまう。これらの難点を除くために，標的の方も粒子線にして，結局二つの粒子線を交差させて交差部分での衝突を調

べる方法が用いられる(**粒子線交差法**, crossed beam method)。このようにすれば粒子線の中での粒子同士がほぼ同じ速度で走るようにできるので衝突を少なくして，孤立原子・遊離基・イオンなどをそのままの形でしばらく保持することができる。通常二つの粒子線を直角に交差させるので，両者の速度を $\boldsymbol{v}_1$, $\boldsymbol{v}_2$ としたときの相対速度は $|\boldsymbol{v}_1-\boldsymbol{v}_2|=\sqrt{v_1{}^2+v_2{}^2}$ である。熱エネルギー領域(たとえば 0.01〜0.1 eV) での衝突断面積をこの方法で測ろうと思うと，v_1, v_2 ともに十分小さくしなければならないが，そうすると粒子線自身の空間電荷や，装置設計の段階ではないはずのわずかな残留電場がしばしば邪魔をして，電子線，イオン線などの粒子線を均一化することが技術的にやっかいな問題となってくる。そこで二つのビームの速度をごく接近させ，それを合流させることによって相対速度を小さくする方法が試みられている(**粒子線合流法**, merging beam, superimposed beam, confluent beam または overtaking beam 法などとよばれている)。たとえば分子イオン A^+ と中性分子 B が衝突して電荷の交換や化学反応を起こす確率を測定するには 1·4 図(a)のような装置を用いることができる。また

$$A^+ + B^- \longrightarrow A + B$$

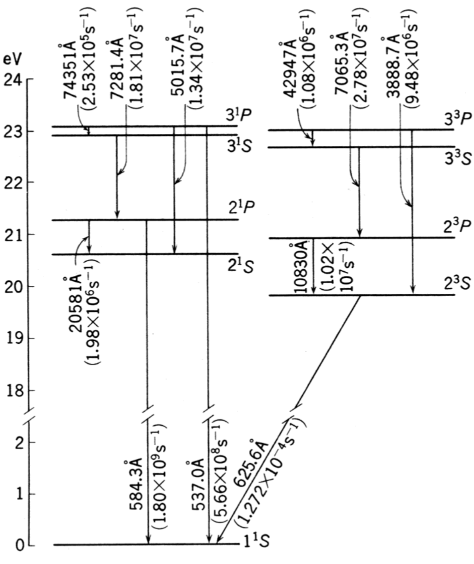
のような相互中和の確率を測るには(b)の型の装置を用いることができる。



1·4 図　粒子線合流法

1-5　励起断面積・電離断面積の測定

励起断面積　励起断面積を測るのに最もよく用いられる方法が二つある。話を具体的にするために，ここでは電子線を He 気体に入射させる場合を考えよう。第一の方法は電子線を当てたときに気体が発する光を調べるやり方である。経験事実および量子力学が教えるところによると，原子や分子の内部エネルギーの値は連続的にどんな値にでもなれるのではなくて，特定のとびとびの値(**エネルギー準位**)だけが許されている。He 原子でのエネルギー準位のいくつかを 1·5 図に示してある(準位を区別する記号の意味については付録 A-2 参照)。いま原子が電子との衝突でたとえば 3^1P 状態に励起されたとしよう。この状態に上がった He 原子の大部分は波長 537 Å の紫外線を出して基底状態 1^1S へ戻るが，40 回に 1 回くらいの割合で励起状態 2^1S へとび，5016 Å の可視光線を出す。紫外線よりは可視光線の方が観測しやすいので後者を観測することとし，いろいろな方

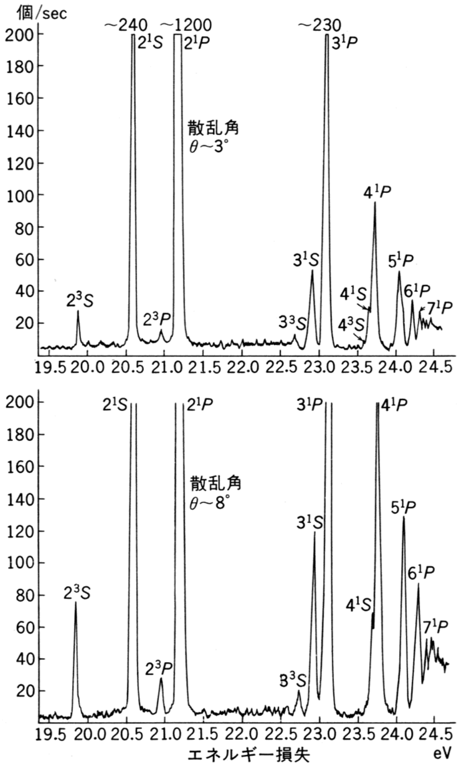


1·5 図　He 原子のエネルギー準位(おもな遷移を矢印で表わし，その遷移確率とそのとき放出する光の波長を示した。)

向へ出ている 5016 Å の光の強度の総和を測定する。この光子の数をほぼ40倍したものが電子衝突で 3^1P 状態が作られた回数を表わすことになり，それから励起断面積を求めることができる。何倍するかという数は，励起状態から複数の許された行先への分岐比できまるわけで，多くの原子のおもな状態についてかなりの程度わかっているものである。ところでここで注意を要することがある。それは上記のやり方で導かれた励起断面積は 3^1P が電子衝突で直接作られた確率だけを表わすものではなく，間接的に作られたものも含んでいるということである。たとえば，(1·5 図には示していないが)もっと上にある 4^1S, 4^1D, 5^1S などの状態が直接作られ，そこから光を出して 3^1P が二次的に作られるものも含まれる。$6^1P \longrightarrow 5^1S \longrightarrow 3^1P$ などのように何回も光を出したあとで到達することもある。このような現象は，滝の水が何回もはねながら落ちてくるのになぞらえてカスケードとよばれるが，このような現象があるために 3^1P が直接作られる確率だけを知りたいときには大変やっかいな補正をしなければならなくなる。もちろん，作られ方いかんにかかわらず，3^1P ができる総数だけがほしいときには上述の方法で十分である。ところで，もう一つこの方法で困ることがある。それは，光を出しにくい状態の励起が確認できないことである。たとえば 1·5 図の 2^1S 状態は 3^1P 状態にくらべると 1 千万倍も光を出しにくく，しかも出すとなると，いつも光子二つが全体として与えられたエネルギーを分けもって出ていくことになるので(一つの光子だけですませることが禁止されている例)，いつもきまった波長の光が出るというわけにもいかない。2^3S 状態にいたっては，いったん作られると数時間も光を出さないでいられるという。これら光を出しにくい状態は**準安定状態**(metastable state)とよばれ，放射線作用など衝突現象の応用上重要な役割を演ずるものであるから，その生成確率がわからなくては大変困るのである。

これらの難点を避けるのに有効なのが第二の測定方法である。その原理は，散乱されてきた電子をとらえて，そのエネルギーを正確に測ることである。入射電子のエネルギーが正確にわかっていれば，衝突において電子がどれだけのエネルギーを失ってきたか(以下これを ΔE と書くことにする)がはっきりする。たとえば He に当てたとき，$\Delta E \simeq 19.8$ eV ならその電子は 2^3S 状態を励起してきたことがわかり，$\Delta E \simeq 20.6$ eV ならば 2^1S 状態の励起であることがわかる。この種の実験は今世紀はじめ頃 Franck

(フランク)と Hertz(ヘルツ)によって行なわれ，原子の内部エネルギーのとりうる値がとびとびであるという Bohr(ボーア)の原子理論を実証したことで有名であるが，当時は入射電子線のエネルギーのばらつきが大きくて，接近した準位を区別することが不可能だった。そのためその後ほとんど用いられていなかった。1960 年代から電子線技術が急速に進み，meV の程度にまでばらつきをおさえられるようになってきたので，エネルギーがかなり接近している準位の励起も十分区別できるようになってきた。エ



1·6 図　He 原子によって散乱された 50 eV の電子のエネルギー損失スペクトル(Lassettre 他，1968)

ネルギー損失スペクトルの例を1·6図に示す。このように電子エネルギーの分解能が向上してきたので，これを分光学に応用することも可能になってきた。つまり，連続光を物質に当てて吸収スペクトルからエネルギー準位の位置を正確に求めるのと同様に，電子のエネルギー損失からエネルギー準位の精密測定ができる。ここで都合のよいことは，光では作りだせない励起状態が電子衝突では作られるということである。たとえば1·5図の 2^3S, 2^3P などいわゆる三重項とよばれる一群の状態は，基底状態から光を吸収しただけではほとんど作られない。このため三重項準位の位置は直接的に吸収スペクトルから出すことができない。一方，電子のエネルギー損失スペクトルでは三重項状態も容易に見出される。ただし入射電子のエネルギーが数百 eV にもなると，光を吸って作られる確率が小さなものは電子でも作られにくくなり，He の三重項などはやや低いエネルギーの電子線を用いて作ることが必要である。このような入射エネルギーを変えたときの励起確率の相対値の変化については後章で説明しよう。

電離断面積　つぎに電離断面積について簡単に述べておこう。電離は一つまたは数個の電子が標的からとびだしてあとに正のイオンが残る現象であるから，とびだした電子または残りのイオンを集めて電気的にその総量を測るのが最もふつうのやり方である。光よりも電気的な量の方が正確に測りやすいこともあって，1930 年ごろの実験でも電離断面積は励起断面積よりはるかに正確な値を与えている。ただ，この方法で測ると電離の回数ではなくてとびだした電子の数がわかるだけで，たとえば

$$\mathrm{He} + \mathrm{e} \longrightarrow \mathrm{He}^{+} + \mathrm{e} + \mathrm{e} \tag{26}$$

が2回起こったのと，

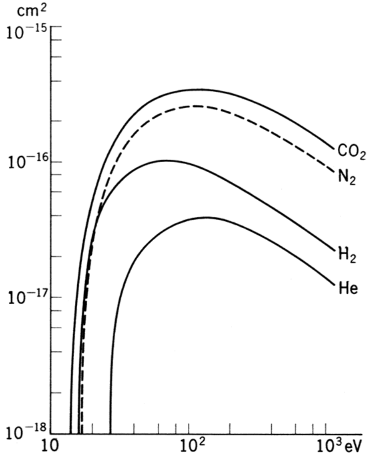
$$\mathrm{He} + \mathrm{e} \longrightarrow \mathrm{He}^{++} + \mathrm{e} + \mathrm{e} + \mathrm{e} \tag{27}$$

が1回起こったのとは，同じに記録されてしまう。一般に n 個の電子がとびだすような衝突の断面積を $\sigma_{\mathrm{i}}(n)$ とすると，測られる量は

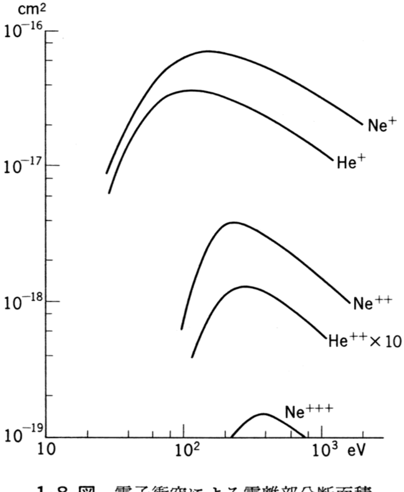
$$\sigma_{\mathrm{i}} = \sum_{n} n \cdot \sigma_{\mathrm{i}}(n) \tag{28}$$

で，これを**電離全断面積**とよぶ。(26)と(27)を区別するには，生じたイオンを質量分析器にかけるとよい。そのようにして**電離の部分断面積** $\sigma_{\mathrm{i}}(n)$ が求められる。1·7図，1·8図に電離全断面積，電離部分断面積の実例を示す。

つぎに電離で生じたイオンが基底状態にあるのか，それとも励起状態に



1·7 図 電子衝突による電離全断面積
(Rapp 他, 1965)



1·8 図 電子衝突による電離部分断面積
(Adamczyk 他, 1966)

あるのかが問題となる。たまたま生じた励起状態から光を出してイオンが容易に低い状態にとび移れるときには，その光を観測することによって特定の状態のイオンが作られたことを知ることができる。これは励起断面積を決定するのに光を観測するのと同じやり方である。したがって，カスケードの効果を補正しなければならないし，光を出しにくい状態の励起断面積はきめられない。この場合は散乱された電子のエネルギー損失を測る方法も励起の場合ほど有力ではない。というのは，たとえば(26)の場合エネルギー損失は

$$\varDelta E = I + E_{\mathrm{X}} + \epsilon \tag{29}$$

のように三つの部分(I は標的の電離エネルギー，He ならおよそ 24.58 eV，E_{X} は残されたイオンの励起エネルギー，ϵ はとび出した二次電子の運動エネルギー)から成り立っており，$\varDelta E$ から $E_{\mathrm{X}}+\epsilon$ の和はわかるが，E_{X} と ϵ のそれぞれはきまらないからである。E_{X} を決定しようとすればどうしても ϵ を測定しなければならない。実験技術の進歩のおかげで，今ではそのような測定も行なわれるようになっている。すなわち電離で散乱された電子と二次電子の両方を検出し，両者のエネルギーを測るという実験法である。一般に衝突でできる二つの粒子を同時にとらえるいわゆる **coincidence 法**(二つの粒子の速度や検出器に達するまでの飛行距離に差があると，到達時刻にも差ができるので，それを考慮して delayed coincidence のやり方にする)が電子による電離に限らず広く用いられはじめており，このように進んだ方法によって衝突現象についての一層詳細な情報が得られつつある。

1-6　反応速度定数

自然界での原子衝突は，粒子線の衝突の場合もあるが，多くはむしろ熱運動している粒子間の衝突である。そこで，たとえば二種の分子 A，B の混合気体が一定温度に保たれたときに，単位時間，単位体積あたりに起こるある反応の数が必要になってくる。反応の数は A，B の分子数密度 n_{A}，n_{B} に比例するから

$$k n_{\mathrm{A}} n_{\mathrm{B}} \tag{30}$$

の形に書ける。k は反応の種類と気体の温度できまり，**反応速度定数**(reaction rate constant)とよばれる。このような場合も微視的には多数の分

子衝突が起こり，その結果反応が進行するのであって，1回1回の衝突で反応が起こるかどうかの確率は反応の有効断面積できまる。したがって反応速度定数と有効断面積の間には何か関係があるはずである。ここでそのあらましを述べることにしよう。

Maxwell 分布 まずAもBもいろいろな速さでさまざまな方向に走りまわっている分子の集団であるが，そのうち特定の速度 $\boldsymbol{v}_{\mathrm{A}}$ にごく近いA分子と，$\boldsymbol{v}_{\mathrm{B}}$ にごく近い速度をもつB分子の集団だけに注目しよう。単位体積あたりのそれらの数をそれぞれ $n_{\mathrm{A}}(\boldsymbol{v}_{\mathrm{A}})$，$n_{\mathrm{B}}(\boldsymbol{v}_{\mathrm{B}})$ と書くことにする。そうすればこれは相対速度

$$\boldsymbol{v}=\boldsymbol{v}_{\mathrm{A}}-\boldsymbol{v}_{\mathrm{B}} \tag{31}$$

で衝突する二つの粒子線と同じことになるから，単位体積内で単位時間ごとに起こる反応の数は(2)，(5)により

$$v\sigma_{\mathrm{r}}(v)n_{\mathrm{A}}(\boldsymbol{v}_{\mathrm{A}})n_{\mathrm{B}}(\boldsymbol{v}_{\mathrm{B}}) \tag{32}$$

と書ける。$\sigma_{\mathrm{r}}(v)$ は相対速度 v でAとBが衝突したときに反応が起こる有効断面積で，分子が一定の向きに並んでいるというような特別の事情がなければ $\boldsymbol{v}$ の大きさ v だけの関数である。実際の混合気体では，$\boldsymbol{v}_{\mathrm{A}}, \boldsymbol{v}_{\mathrm{B}}$ がさまざまな向きや大きさをとるので，それらについて(32)を加え合わせれば(30)に等しくなるはずである。そこで $n_{\mathrm{A}}(\boldsymbol{v}_{\mathrm{A}})$, $n_{\mathrm{B}}(\boldsymbol{v}_{\mathrm{B}})$ についての知識が必要となる。いま，気体が絶対温度 T にあるとすれば，単位体積内にあって速度空間の中で $\boldsymbol{v}_{\mathrm{A}}$ にごく近い微小要素 $d\boldsymbol{v}_{\mathrm{A}}$ の中にある A 分子の数は，いわゆる Maxwell（マクスウェル）分布則

$$n_{\mathrm{A}}f_{\mathrm{A}}(\boldsymbol{v}_{\mathrm{A}})d\boldsymbol{v}_{\mathrm{A}} \tag{33 a}$$

$$f_{\mathrm{A}}(\boldsymbol{v}_{\mathrm{A}})=\left(\frac{m_{\mathrm{A}}}{2\pi\kappa T}\right)^{3/2}\exp\left(-\frac{m_{\mathrm{A}}v_{\mathrm{A}}{}^2}{2\kappa T}\right) \tag{33 b}$$

で与えられる。ここで m_{A} はA分子の質量，κ は Boltzmann（ボルツマン）定数（$=1.3807\times10^{-16}$erg/K），$f_{\mathrm{A}}(\boldsymbol{v}_{\mathrm{A}})$ は速度分布関数で1に規格化されている。すなわち

$$\int f_{\mathrm{A}}(\boldsymbol{v}_{\mathrm{A}})d\boldsymbol{v}_{\mathrm{A}}=1 \tag{34}$$

(34)を確かめるには数学公式

$$\int_0^{\infty} e^{-\alpha u^2}du=\frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \qquad (\alpha>0) \tag{35}$$

を用いればよい。分布則(33)の導き方をここで述べる余裕はないが，理論的には統計力学によって基礎づけられ，また実験的にも確かめられている

ものである。なお(33)の分布を用いると気体分子の平均運動エネルギーが

$$\overline{\frac{1}{2}m_{\mathrm{A}}v_{\mathrm{A}}^2}=\int\frac{1}{2}m_{\mathrm{A}}v_{\mathrm{A}}^2 f_{\mathrm{A}}(\boldsymbol{v}_{\mathrm{A}})\,d\boldsymbol{v}_{\mathrm{A}}=\frac{3}{2}\kappa T \tag{36}$$

であることも容易に確かめられる。

反応速度と断面積の関係　さて本論に戻って，(32)の $n_{\mathrm{A}}(\boldsymbol{v}_{\mathrm{A}})$ は(33 a)で与えられ，同様に $n_{\mathrm{B}}(\boldsymbol{v}_{\mathrm{B}})$ も(33 a)で A を B と書きなおした式で与えられる。このようにして得られる(32)を $\boldsymbol{v}_{\mathrm{A}}$, $\boldsymbol{v}_{\mathrm{B}}$ の全速度空間で積分すれば(30)になることから，反応速度定数は

$$k(T)=\iint v\sigma_{\mathrm{r}}(v)f_{\mathrm{A}}(\boldsymbol{v}_{\mathrm{A}})f_{\mathrm{B}}(\boldsymbol{v}_{\mathrm{B}})\,d\boldsymbol{v}_{\mathrm{A}}\,d\boldsymbol{v}_{\mathrm{B}} \tag{37}$$

で与えられることがわかる。この式をもう少し便利な形にしておくために，積分変数を $\boldsymbol{v}_{\mathrm{A}}$，$\boldsymbol{v}_{\mathrm{B}}$ から，相対速度(31)と，重心速度

$$\boldsymbol{v}_{\mathrm{g}}=\frac{m_{\mathrm{A}}\boldsymbol{v}_{\mathrm{A}}+m_{\mathrm{B}}\boldsymbol{v}_{\mathrm{B}}}{m_{\mathrm{A}}+m_{\mathrm{B}}} \tag{38}$$

へ変換することにする。$f_{\mathrm{A}}\times f_{\mathrm{B}}$ の中の指数関数は(20)(21)によって

$$\exp\left\{-\frac{(m_{\mathrm{A}}+m_{\mathrm{B}})v_{\mathrm{g}}^2}{2\kappa T}-\frac{\mu v^2}{2\kappa T}\right\}$$

に変わる。μ は A と B の換算質量である。また $d\boldsymbol{v}_{\mathrm{A}}\,d\boldsymbol{v}_{\mathrm{B}}\equiv dv_{\mathrm{A}x}dv_{\mathrm{A}y}dv_{\mathrm{A}z}\cdot dv_{\mathrm{B}x}dv_{\mathrm{B}y}dv_{\mathrm{B}z}$ を変形するために(31)と(38)の x, y, z 成分の式を用いれば，3方向が独立なことと，

$$\begin{aligned}dv_x\,dv_{\mathrm{g}x}&=\begin{vmatrix}\dfrac{\partial v_x}{\partial v_{\mathrm{A}x}} & \dfrac{\partial v_x}{\partial v_{\mathrm{B}x}}\\[2mm] \dfrac{\partial v_{\mathrm{g}x}}{\partial v_{\mathrm{A}x}} & \dfrac{\partial v_{\mathrm{g}x}}{\partial v_{\mathrm{B}x}}\end{vmatrix}dv_{\mathrm{A}x}\,dv_{\mathrm{B}x}\\ &=\begin{vmatrix}1 & -1\\[2mm] \dfrac{m_{\mathrm{A}}}{m_{\mathrm{A}}+m_{\mathrm{B}}} & \dfrac{m_{\mathrm{B}}}{m_{\mathrm{A}}+m_{\mathrm{B}}}\end{vmatrix}dv_{\mathrm{A}x}\,dv_{\mathrm{B}x}\\ &=dv_{\mathrm{A}x}\,dv_{\mathrm{B}x}\\ &\cdots\cdots\end{aligned}$$

により

$$d\boldsymbol{v}_{\mathrm{A}}\,d\boldsymbol{v}_{\mathrm{B}}=d\boldsymbol{v}\,d\boldsymbol{v}_{\mathrm{g}}$$

であることがわかる。結局

$$\begin{aligned}k(T)=&\iint v\sigma_{\mathrm{r}}(v)\left(\frac{m_{\mathrm{A}}}{2\pi\kappa T}\right)^{3/2}\left(\frac{m_{\mathrm{B}}}{2\pi\kappa T}\right)^{3/2}\\ &\times\exp\left\{-\frac{(m_{\mathrm{A}}+m_{\mathrm{B}})v_{\mathrm{g}}^2}{2\kappa T}-\frac{\mu v^2}{2\kappa T}\right\}d\boldsymbol{v}\,d\boldsymbol{v}_{\mathrm{g}}\end{aligned}$$

となるが，ここで $\boldsymbol{v}_{\mathrm{g}}$ について積分してしまうと

$$k(T)=\int v\sigma_{\mathrm{r}}(v)\left(\frac{\mu}{2\pi\kappa T}\right)^{3/2}\exp\left(-\frac{\mu v^2}{2\kappa T}\right)d\boldsymbol{v}$$

となる。さらに，分子の向きがバラバラで断面積 $\sigma_{\mathrm{r}}(v)$ は平均化され相対速度の向きによらず大きさだけできまるとし，$\boldsymbol{v}$ を極座標にして向きで積分してしまえば $(d\boldsymbol{v}\to 4\pi v^2 dv)$ 最終的な公式

$$k(T)=\int_0^\infty 4\pi\left(\frac{\mu}{2\pi\kappa T}\right)^{3/2}\sigma_{\mathrm{r}}(v)v^3\exp\left(-\frac{\mu v^2}{2\kappa T}\right)dv$$

$$=\int_0^\infty v\sigma_{\mathrm{r}}(v)f(v)\,dv \tag{39}$$

が得られる。ここで

$$f(v)=4\pi v^2\left(\frac{\mu}{2\pi\kappa T}\right)^{3/2}\exp\left(-\frac{\mu v^2}{2\kappa T}\right) \tag{40}$$

は相対運動の速度分布で，積分して1になるような関数である。

なお，混合気体の中で反応が進行しているということはこの気体が厳密には平衡状態にないことを意味するから，分子の速度分布も Maxwell 分布則(33)から多少はずれている可能性がある。その場合は(37)の $f_{\mathrm{A}}, f_{\mathrm{B}}$ としてその場合にふさわしい速度分布関数を代入して反応速度定数を求めなければならない。ただし Maxwell 分布からのはずれは反応の速さで変わり，逆に反応の速さは速度分布できまるのであるから，k と f_{A}，f_{B} を同時に求めていかなければならないことになり，厳密な理論は大変やっかいなものになる。

1-7　逆過程の断面積

いま A，B 2種類の気体の混合物の中で，粒子Bが粒子Aと衝突して低いエネルギー準位1から高いエネルギー準位2に励起されるとする。反応式で書けば

$$\mathrm{A}+\mathrm{B}(1)\longrightarrow\mathrm{A}+\mathrm{B}(2) \tag{41}$$

である。もちろんAと B(1) の相対運動のエネルギーはBを1から2に励起するのに必要なエネルギー ΔE 以上でなければならない。逆に2の準位にあるB粒子がAと衝突して低い準位1に落ちることもあるだろう。式で書けば

$$\mathrm{A}+\mathrm{B}(2)\longrightarrow\mathrm{A}+\mathrm{B}(1) \tag{42}$$

で，これも一種の非弾性衝突であるが，(41)が吸熱反応であるのに反し(42)はエネルギーをはきだす反応である。(42)は(41)の逆過程であるが，これら二つの過程の有効断面積の間になんらかの関係が存在するのではないだろうか。

それを導くためにこの混合気体がある絶対温度 T の熱平衡状態にあるとしよう。平衡状態なので正反応と逆反応の数は等しく，全体として変化がないようにみえるに違いない。全体として変化がないことを保証するために，ここでは最も素朴な考えに立って，1から2へいく数と，2から1へ戻る数とが等しいとしよう。すると

$$n_{\mathrm{A}}n_{\mathrm{B}}(1)vf(v)\sigma(1,\,v\to 2,\,v')dv=n_{\mathrm{A}}n_{\mathrm{B}}(2)v'f(v')\sigma(2,v'\to 1,\,v)dv' \tag{43}$$

が成り立つ。どの二つの準位の組合せに対してもこのような関係が成り立つという大前提は**個別つりあいの原理**(principle of detailed balancing)とよばれる。ただしダッシュのついた量は(41)で反応後の［(42)でいえば反応前の］量である。この式は(39)を(30)で用いたとき，その積分の中味が正逆両反応で等しいという関係になっている。エネルギー保存則から

$$\frac{1}{2}\mu v^2=\frac{1}{2}\mu v'^2+\varDelta E$$

その他の量の意味は自明であろう。ところで(40)から

$$vf(v)dv=2\left(\frac{2\kappa T}{\pi\mu}\right)^{1/2}e^{-E/\kappa T}\frac{E}{\kappa T}d\left(\frac{E}{\kappa T}\right),\qquad E=\frac{1}{2}\mu v^2$$

であるから，(43)から

$$n_{\mathrm{B}}(1)e^{-E/\kappa T}E\sigma(1,\,v\to 2,\,v')=n_{\mathrm{B}}(2)e^{-E'/\kappa T}E'\sigma(2,\,v'\to 1,\,v)$$

ところで熱平衡状態であることから，準位1にあるB粒子と準位2にあるB粒子の数の比は Boltzmann 分布

$$\frac{n_{\mathrm{B}}(2)}{n_{\mathrm{B}}(1)}=\frac{g_2}{g_1}e^{-\varDelta E/\kappa T} \tag{44}$$

できまる。g_1，g_2 は各準位の縮退度(統計的重み)である。これらの式を総合すると，結局

$$g_1E\sigma(1,\,v\to 2,\,v')=g_2E'\sigma(2,\,v'\to 1,\,v) \tag{45}$$

の関係が得られる。これにより一つの過程の有効断面積がわかっていればその逆過程の断面積を求めることができる。

衝突過程と並存して光の吸収・放出による準位 1，2 間の遷移が起こっ

ている場合でも，気体の存在する空間に充満している光が気体と同じ温度 T に相当する**黒体放射**(blackbody radiation)になっていれば，光の吸収と放出が互いにつり合い，衝突と光の放出・吸収とはそれぞれ個別的に正逆両過程がつり合うことになる。

なお以上では個別つり合いの原理を仮定して(45)を導いたが，衝突問題を量子論で扱うとき，波動方程式の解で正逆両過程に相当するものをくらべることにより直接(45)を立証することができる。これは勝手な相互作用で成り立つとはいえないが，本書で扱う原子衝突の問題に出てくるような力に対しては成り立つものである。それによって逆に個別つり合いの関係が保証されることになる。しかしここではこれ以上立ち入った議論はやめよう。

終わりに(43)の両辺を積分することにより正逆両反応の速度定数の間に

$$n_{\mathrm{B}}(1)k(1\to 2)=n_{\mathrm{B}}(2)k(2\to 1)$$

すなわち

$$\frac{k(1\to 2)}{k(2\to 1)}=\frac{n_{\mathrm{B}}(2)}{n_{\mathrm{B}}(1)}=\frac{g_2}{g_1}e^{-\Delta E/\kappa T} \tag{46}$$

の関係式が成り立つことに注意しておこう。

［ノート］ 単位系について

本書では MKS 単位ではなく，（本シリーズの“量子力学”と同じく）**CGS 単位**を用いる。電磁的量に対しても Gauss(ガウス)単位を用いる。これは原子物理学での慣用による。実用上はすでに本章で用いてきたように，長さでは Å(オングストローム$=10^{-8}$cm$=0.1$nm)，エネルギーでは eV($=1.602\times10^{-12}$erg$=1.602\times10^{-19}$J)なども よく用いられる。他方，理論家はしばしば**原子単位**とよばれるものを用いる。これは

電子の電荷の絶対値　$e=4.803\times10^{-10}$ 静電単位$=1.602\times10^{-19}$C

電子の静止質量　$m_{\mathrm{e}}=9.109\times10^{-28}$ g$=9.109\times10^{-31}$ kg

および Planck(プランク)定数 h を 2π で割ったもの

$$\hbar\equiv h/2\pi=1.055\times10^{-29}\ \mathrm{erg\cdot s}=1.055\times10^{-34}\ \mathrm{J\cdot s}$$

がいずれも 1 となるような単位系である。この原子単位系での長さ，エネルギー，速度，時間の 1 単位はそれぞれ以下のようになる。

$$a_0\equiv\hbar^2/m_{\mathrm{e}}e^2=5.292\times10^{-9}\ \mathrm{cm}\ \text{(Bohr 半径)}$$

$$e^2/a_0=m_{\mathrm{e}}e^4/\hbar^2=4.360\times10^{-11}\ \mathrm{erg}=27.21\ \mathrm{eV}$$

$$e^2/\hbar=2.188\times10^8\ \mathrm{cm/s}$$

$$\hbar^3/m_{\mathrm{e}}e^4=2.419\times10^{-17}\ \mathrm{s}$$

これらは原子の中の電子(多数の電子をもつ原子では外側に近い電子)の軌道の広がり，運動エネルギー，速度，軌道を 1 周する時間のおおよその目安を与えてくれる

量である。なお，エネルギーについては，1/2 原子単位$(=e^2/2a_0=13.6\,\mathrm{eV})$ がちょうど水素原子の電離エネルギーになっている。

演 習 問 題 1.

1. 公式(18)を証明せよ。

2. ヘリウム気体にα粒子が入射したときに気体原子から電子が放出され，電離が起こりうるための入射α粒子のエネルギー下限を求めよ。(ヒント He 原子の電離エネルギーはおよそ 24.58 eV である。)

3. AとBの混合気体中の A，B 分子衝突の頻度を求めよ。ただし気体の絶対温度をTとし，A，B はそれぞれ質量 m_{A}，m_{B}，半径 R_{A}，R_{B} の球とみなしてよいとする。

4. 上の問題で，衝突粒子の相対運動のエネルギーがある一定値 E_{a} をこえたときだけ一定確率Pである反応が起こるとして，その反応速度定数を求めよ。

2. 球対称粒子の散乱
(中心力場による散乱)

2-1 古典力学における散乱

古典力学による散乱微分断面積 量子力学での取り扱いをはじめる前に初等古典力学における2体衝突の理論を復習しておくことにしよう。質量がそれぞれ m_1, m_2 であるような二つの粒子1と2があり，2から見た1の位置ベクトルを $\boldsymbol{r}$ とする。いま相互作用は $r=|\boldsymbol{r}|$ だけの関数であるような位置のエネルギー $V(r)$ で表わされるものとすると，重心静止系での力学的全エネルギー

$$E=\frac{1}{2}\mu\boldsymbol{v}^2+V(r), \qquad \mu=\frac{m_1m_2}{m_1+m_2} \tag{1}$$

と，角運動量

$$\boldsymbol{L}=\boldsymbol{r}\times\mu\boldsymbol{v} \tag{2}$$

は一定に保たれる。$\boldsymbol{v}=d\boldsymbol{r}/dt$ は速度ベクトルである。球対称の原子同士の衝突や，球対称原子と電子の間の衝突ではほぼこのような扱いでよいであろう。[電子衝突の場合は厳密にいうと相互作用は単純な r の関数 $V(r)$ の形には書けない。それは原子内の電子との交換の効果があるためである。また速度の大小によって衝突時に標的原子がゆがむ程度が変わり，それにともなって $V(r)$ も変わる。]

(2)から，$\boldsymbol{v}$ はいつも $\boldsymbol{L}$ という一定のベクトルに垂直で，相対運動の軌道 $\boldsymbol{r}(t)$ が一つの平面の中におさまることがわかる。この軌道平面の中で2·1図に示すような極座標をえらぶことにする。この極座標では，(1)の $E=$一定というエネルギー保存則は

$$\frac{1}{2}\mu{v_0}^2=E=\frac{1}{2}\mu\left\{\left(\frac{dr}{dt}\right)^2+r^2\left(\frac{d\varphi}{dt}\right)^2\right\}+V(r) \tag{3}$$

と書かれる。ただし $V(r)$ は遠方で速やかに0に近づくとし，また v_0 は遠方での速度である。また(2)から

$$b\mu v_0 = L = \mu r^2 \frac{d\varphi}{dt} \tag{4}$$

が導かれる。b は2粒子の間に力が働かないとしたときの最近接距離で，**衝突径数**(impact parameter)とよばれる。(4)から $d\varphi/dt$ を出して(3)に代入し

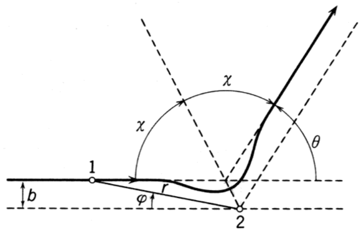
$$\frac{1}{2}\mu\left(\frac{dr}{dt}\right)^2 + \frac{L^2}{2\mu r^2} + V(r) = E \tag{5}$$

を得る。左辺第二項は遠心力のポテンシャルで，$L = b\mu v_0$ の関係を用い変形していくと Eb^2/r^2 とも書くことができる。そこで2·2図のように**有効ポテンシャル**(effective potential)

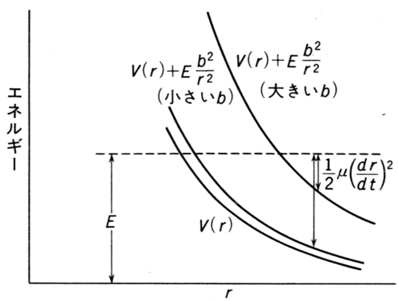
$$\frac{Eb^2}{r^2} + V(r)$$

を r の関数として図示し，これと高さ E(全エネルギー)の水平直線との鉛直距離をみると，それが $(1/2)\mu\cdot(dr/dt)^2$ になっているはずであるから，r の各点における動径方向の速度成分の変化の様子をみることができる。定量的には(5)から

$$\frac{dr}{dt} = \pm\sqrt{\frac{2E}{\mu}}\sqrt{1 - \frac{b^2}{r^2} - \frac{V(r)}{E}} \tag{6}$$



2·1 図 粒子2が止まっている座標系で見た粒子1の軌道運動



2·2 図 有効ポテンシャル

もちろん±の−が接近時を，+が離れていく段階を表わす。一方(4)から

$$\frac{d\varphi}{dt} = \frac{v_0 b}{r^2}$$

となるので，(6)との比をとることにより時間が消去されて，軌道をきめる微分方程式

$$\frac{dr}{d\varphi}=\pm\frac{r^2}{b}\sqrt{1-\frac{b^2}{r^2}-\frac{V(r)}{E}} \tag{7}$$

が出る。この逆数を r で積分することにより，散乱角 θ を衝突径数 b とエネルギー E の関数として求めることができる。最近接距離 r_0 は

$$1-\frac{b^2}{r_0{}^2}-\frac{V(r_0)}{E}=0 \tag{8}$$

の解として求められる。(7)の逆数を $r=\infty$ から r_0 まで積分したものと，r_0 から再び $r=\infty$ になるまで積分したものは等しく，これが2·1図の χ を与える。したがって散乱角 $\theta=\pi-2\chi$ は

$$\theta(b,E)=\pi-2\int_{r_0}^{\infty}\frac{b}{\sqrt{1-\frac{b^2}{r^2}-\frac{V(r)}{E}}}\frac{dr}{r^2} \tag{9}$$

となる。一定の E について(9)を解いて θ と b の対応関係を見出し，b を θ の関数と見るならば

$$2\pi b\,db=2\pi q(\theta)\sin\theta\,d\theta \tag{10}$$

の関係によって単位立体角あたりの微分断面積 $q(\theta)$ を求めることができる。

小角度散乱　ここで $V(r)$ が衝突のエネルギー E にくらべて十分小さい場合を考えよう。これは比較的遠方を通りぬける衝突，したがって散乱角の小さなところでの $q(\theta)$ を求める場合にあてはまりそうである（ポテンシャルによっては近くを通っても結果的に θ が小さくなることがありうるので，小角度散乱ならいつでもよいと断言はできない）。まず(9)で積分変数を r から $x\equiv r_0/r$ にかえる。

$$\theta(b,E)=\pi-2\int_{r_0}^{\infty}\frac{b\cdot dr}{r\left[\left\{1-\frac{V(r)}{E}\right\}r^2-b^2\right]^{1/2}}$$

$$=\pi-2\int_0^1\frac{dx}{\left[\left\{1-\frac{V(r_0/x)}{E}\right\}\frac{r_0{}^2}{b^2}-x^2\right]^{1/2}}$$

ここで $r_0{}^2/b^2$ に(8)から出る近似値

$$\frac{r_0{}^2}{b^2}=\left\{1-\frac{V(r_0)}{E}\right\}^{-1}\simeq 1+\frac{V(r_0)}{E}$$

を代入すると，

$$\theta(b,\ E)\simeq\pi-\int_0^1\left\{\frac{2}{(1-x^2)^{1/2}}-\frac{V(r_0)-V(r_0/x)}{E(1-x^2)^{3/2}}\right\}dx$$
$$=\frac{1}{E}\int_0^1\frac{V(r_0)-V(r_0/x)}{(1-x^2)^{3/2}}dx$$

ここでとくにポテンシャルが

$$V(r)=C/r^s \tag{11}$$

の形の場合を考えよう。$x=\sin\zeta$ とおいて部分積分をすることにより

$$\theta(b,\ E)\simeq\frac{C}{Er_0{}^s}\int_0^{\pi/2}\left(\frac{1}{\cos^2\zeta}-\frac{\sin^s\zeta}{\cos^2\zeta}\right)d\zeta$$
$$\simeq\frac{C}{Eb^s}\left\{\left(\tan\zeta-\frac{\sin^{s-1}\zeta}{\cos\zeta}\right)\Bigg|_0^{\pi/2}+(s-1)\int_0^{\pi/2}\sin^{s-2}\zeta\,d\zeta\right\}$$

$s>1$ では{　}内第一項は 0 となり，第二項を数学公式により求めると

$$\theta(b,\ E)\simeq(s-1)\frac{\sqrt{\pi}}{2}\frac{\Gamma\left(\frac{s-1}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{s}{2}\right)}\frac{C}{Eb^s}\qquad(s>1) \tag{12}$$

$\Gamma(x)$ は gamma(ガンマ)関数である。また $s=1$ のときは x 積分から直接に

$$\theta(b,\ E)\simeq\frac{C}{Eb}\qquad(s=1) \tag{13}$$

どちらの場合も

$$b\propto(E\theta)^{-1/s}$$
$$bdb\propto E^{-2/s}\theta^{-\frac{2}{s}-1}d\theta$$

である。これを(10)とくらべると

$$q(\theta)\sin\theta\simeq q(\theta)\cdot\theta\propto E^{-2/s}\theta^{-\frac{2}{s}-1}$$

すなわち

$$q(\theta)\propto\frac{1}{E^{2/s}}\theta^{-2\left(1+\frac{1}{s}\right)} \tag{14}$$

である。とくに $s=1$, たとえば Coulomb(クーロン)力の場合には

$$q(\theta)\propto\frac{1}{E^2}\theta^{-4} \tag{15}$$

となる(演習問題 2. の 3. 参照)。いずれにしても角度で積分した断面積は無限大になってしまう。

2-2 量子力学における基礎知識の整理

自由粒子の運動　物質粒子はすべて粒子性と波動性の両面をもっている。粒子としてみたときの運動量 $\boldsymbol{p}$ とエネルギー E とは，波としてみたときの波数ベクトル $\boldsymbol{k}$（波長 $\lambda=2\pi/k$）と角振動数 ω とにそれぞれ

$$\boldsymbol{p}=\hbar\boldsymbol{k} \tag{16}$$

$$E=\hbar\omega \tag{17}$$

の関係で結ばれている。量子力学では波動性を表わす関数 Ψ は**波動関数**とよばれ，複素数である。一定の波長をもち一定方向に進む平面波ならば

$$\Psi\propto\exp\{i(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}-\omega t)\} \tag{18}$$

の形に書かれる。これを(16)，(17)によって書き直すと

$$\Psi\propto\exp\left\{\frac{i}{\hbar}(\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}-Et)\right\} \tag{19}$$

となる。これが自由粒子の運動を表わす波動関数とみられるものであるが自由粒子に対するエネルギーと運動量の関係，$\boldsymbol{p}^2/2m=E$（m は粒子の質量）を用いると，(19)は

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi=i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi \tag{20}$$

を満たしていることがわかる[†]。

さて，波動関数 Ψ は確率振幅として物理的に解釈され，その絶対値の平方 $|\Psi(\boldsymbol{r},t)|^2$ が時刻 t において空間の点 $\boldsymbol{r}$ にその粒子が見出される確率密度に比例するものと考えられている。自然に作られたり消滅したりしない粒子が1個あるときには，確率密度を積分したものは1でなければならないから，通常 Ψ に適当な定数を掛けて全空間での積分が

$$\int|\Psi|^2d\boldsymbol{r}=1 \tag{21}$$

となるように**規格化**しておく習慣になっている。ところで平面波(19)はそのままでは(21)のように規格化することができない。そこで平面波を重ね合わせて，空間的に限られた領域に集中しているような**波束**（波のかたまり，wave packet）を作ることが必要となる。ある瞬間，たとえば $t=0$ で

---

† ∇ は $\boldsymbol{r}$ の3成分 x, y, z による微分演算子を3成分とするベクトル $\nabla\equiv\left(\frac{\partial}{\partial x},\frac{\partial}{\partial y},\frac{\partial}{\partial z}\right)$ で，二つの ∇ のスカラー積は Laplace（ラプラス）演算子 $\nabla\cdot\nabla=\nabla^2=\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}$ である。

そのような波束の形 $\Psi_0(\boldsymbol{r})$ が与えられたとすると，それを Fourier(フーリエ)展開して

$$\Psi_0(\boldsymbol{r})=\int F(\boldsymbol{p})\exp\left\{\frac{i}{\hbar}(\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r})\right\}d\boldsymbol{p}$$

の形に書くことができるであろう。そうすると，それからあとの波は

$$\Psi(\boldsymbol{r},t)=\int F(\boldsymbol{p})\exp\left\{\frac{i}{\hbar}\left(\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}-\frac{\boldsymbol{p}^2}{2m}t\right)\right\}d\boldsymbol{p} \tag{22}$$

で与えられることになる。もちろんこれも自由粒子の波動方程式(20)の解である。Ψ_0 の具体的な形は，初期条件，たとえば実験装置内のスリットの形や，粒子を通すためにそのスリットをどのくらいの時間あけておくかなどで変わるであろう。

(22)のような波束にすると(21)の形の規格化も可能である。そのかわりに粒子の運動量 $\boldsymbol{p}$ はもはや確定値をもたなくなっている。これは量子力学特有の**不確定性関係**の一つで，空間的に位置を限定しようとすれば必ず運動量が不確定になり，位置と運動量を同時に正確にきめられないことを表わしている†。

ポテンシャル場の中の粒子　ポテンシャル $V(\boldsymbol{r})$ の中での粒子の運動をきめる波動方程式がどのようにして導かれたかは量子力学の教科書にゆずるが，結論として

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi+V(\boldsymbol{r})\Psi=i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi \tag{23}$$

がその式になっている。系のエネルギー E が確定している問題では Ψ から $\exp(-iEt/\hbar)$ の因子を取りだし，$\Psi=\phi(\boldsymbol{r})\exp(-iEt/\hbar)$ と書くと

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\phi+V(\boldsymbol{r})\phi=E\phi \tag{24}$$

が波動関数をきめる式になる。Schrödinger(シュレーディンガー，1926)は水素原子を扱うために V を $-e^2/r$ とおき，電子が束縛されている定常状態を扱うために $E<0$ として(24)を解いた。ϕ が1価連続で特異性をもたないという条件を課すると，あるとびとびの E の値だけが許されることになり，その値はさきに Bohr(ボーア)が古典力学に量子条件とよばれるものを導入して求めた式と一致し，実験的に得られた水素の線スペクトル

---

† 同様に，エネルギー E と時間 t とは同時に正確にきめられない。すなわち，エネルギー E を測定するための時間を短くすればエネルギーの値は不確実になっていくことが理論的に導かれる。

をよく説明するものであることがわかった。

多粒子系の波動方程式　話を N 粒子系に拡張し，その波動関数 $\Psi(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \cdots, \boldsymbol{r}_N; t)$ の意味を考える。1粒子の場合にならって

$$|\Psi(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \cdots, \boldsymbol{r}_N; t)|^2 dV_1 dV_2 \cdots dV_N$$

は「時刻 t において粒子1が $\boldsymbol{r}_1$ 付近の体積要素 dV_1 の中に，粒子2が $\boldsymbol{r}_2$ の付近の dV_2 の中に，一般に粒子 i が $\boldsymbol{r}_i$ 付近の dV_i の中に同時に見出される確率」を与えるものと解釈する。Ψ をきめる波動方程式は

$$H(-i\hbar\nabla_1, -i\hbar\nabla_2, \cdots, -i\hbar\nabla_N, \boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \cdots, \boldsymbol{r}_N; t)\Psi = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi \tag{25}$$

の形で与えられる。ここで左辺にある H は古典力学における粒子系の **Hamilton(ハミルトン)関数** $H(\boldsymbol{p}_1, \boldsymbol{p}_2, \cdots, \boldsymbol{p}_N, \boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \cdots, \boldsymbol{r}_N; t)$ から導かれる。古典力学における H は系のエネルギーを粒子の運動量と位置座標で表わしたものである。この H において

$$\boldsymbol{p}_1 \longrightarrow -i\hbar\nabla_1, \ \boldsymbol{p}_2 \longrightarrow -i\hbar\nabla_2, \ \cdots, \ \boldsymbol{p}_N \longrightarrow -i\hbar\nabla_N \tag{26}$$

というおきかえをしたものが(25)の左辺にある H で，**Hamilton 演算子**または**ハミルトニアン**(Hamiltonian)とよばれる。ここで ∇_s は，$\partial/\partial x_s$, $\partial/\partial y_s$, $\partial/\partial z_s$ を3成分とするベクトル演算子である。1個の自由粒子，ポテンシャル $V(\boldsymbol{r})$ の中の一つの粒子の場合に(25)がそれぞれ(20)，(23)になることは容易に確かめられる。

2粒子系——重心運動の分離　ここで最も簡単な2粒子系を考えてみる。粒子の質量をそれぞれ m_1, m_2, 相互作用はポテンシャル $V(r)$ で表わされるとしよう。r は2粒子相互の距離である。古典力学における Hamilton 関数

$$H = \frac{\boldsymbol{p}_1{}^2}{2m_1} + \frac{\boldsymbol{p}_2{}^2}{2m_2} + V(r)$$

で(26)のおきかえを行なって演算子とすると，(25)から波動方程式

$$\left\{-\frac{\hbar^2}{2m_1}\nabla_1{}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_2}\nabla_2{}^2 + V(r)\right\}\Psi(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2; t) = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2; t) \tag{27}$$

が得られる。水素原子も正確にいえば電子と陽子の2粒子系であるから，このような形の方程式を解いて許されるエネルギーの値(エネルギー固有値，エネルギー準位)をきめなければならない。このような定常状態では一体問題の場合と同じくエネルギー E が確定していると考えるので

$$\Psi(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2; t) = \phi(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2)\exp\left(-\frac{i}{\hbar}Et\right) \tag{28}$$

とおき，ψ は

$$\left\{-\frac{\hbar^2}{2m_1}\nabla_1{}^2-\frac{\hbar^2}{2m_2}\nabla_2{}^2+V(r)\right\}\psi(\boldsymbol{r}_1,\ \boldsymbol{r}_2)=E\psi(\boldsymbol{r}_1,\ \boldsymbol{r}_2) \tag{29}$$

を解いてきめればよい。ここで古典力学におけると同様に重心運動と相対運動を分離すると方程式が簡単になる。それには重心座標と相対座標の定義式

$$\boldsymbol{R}=\frac{m_1\boldsymbol{r}_1+m_2\boldsymbol{r}_2}{m_1+m_2}$$

$$\boldsymbol{r}=\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2$$

を用いて(29)の運動エネルギーの項(微分演算子を含む項)を変形すればよい。すると

$$\frac{\partial}{\partial x_1}=\frac{m_1}{m_1+m_2}\frac{\partial}{\partial X}+\frac{\partial}{\partial x}$$

$$\frac{\partial^2}{\partial {x_1}^2}=\left(\frac{m_1}{m_1+m_2}\right)^2\frac{\partial^2}{\partial X^2}+2\frac{m_1}{m_1+m_2}\frac{\partial^2}{\partial X\partial x}+\frac{\partial^2}{\partial x^2}$$

$$\cdots\cdots\cdots\cdots$$

(x, y, z は $\boldsymbol{r}$ の，X, Y, Z は $\boldsymbol{R}$ の3成分)の関係を用いて(29)は

$$\left\{-\frac{\hbar^2}{2(m_1+m_2)}\nabla_R{}^2-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2+V(r)\right\}\psi=E\psi \tag{30}$$

と書き直されることがわかる。ここで μ は(1)と同じ換算質量であり，

$$\nabla_R{}^2=\frac{\partial^2}{\partial X^2}+\frac{\partial^2}{\partial Y^2}+\frac{\partial^2}{\partial Z^2},\qquad \nabla^2=\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

である。(30)は $\boldsymbol{R}$ に関する項と $\boldsymbol{r}$ に関する項とが分かれているので

$$\psi=\psi_{\rm i}(\boldsymbol{r})\psi_{\rm g}(\boldsymbol{R}) \tag{31}$$

とおくことにより分離できる。その結果は

$$-\frac{\hbar^2}{2(m_1+m_2)}\nabla_R{}^2\psi_{\rm g}(\boldsymbol{R})=E_{\rm g}\psi_{\rm g}(\boldsymbol{R}) \tag{32}$$

$$\left\{-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2+V(r)\right\}\psi_{\rm i}(\boldsymbol{r})=E_{\rm i}\psi_{\rm i}(\boldsymbol{r}) \tag{33}$$

$$E=E_{\rm g}+E_{\rm i} \tag{34}$$

(32)はこの体系の重心 $\boldsymbol{R}$ が質量 m_1+m_2 をもつ自由粒子のようにふるまうことを示し，(33)は相対運動がポテンシャル $V(r)$ の中で質量 μ の粒子が運動するのと同じであることを示す。$\psi_{\rm i}$ と $\psi_{\rm g}$ は別々に求められ，全波動関数は(31)のように両者の単なる積で与えられる。確率密度である波動関数が積の形になるということからもわかるように重心運動と相対運動はまったく独立である。これらの結論は古典力学での結論とよく対応してい

る。さしあたり我々は重心運動にはそれほど興味がないので以下(33)だけを考えることとし，添字 i を省略することにする。

角座標と動径座標の分離 そこで(33)を極座標 $r,\ \theta,\ \varphi$ で書き表わすと

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left\{\frac{\partial^2\psi}{\partial r^2}+\frac{2}{r}\frac{\partial\psi}{\partial r}+\frac{1}{r^2}\Omega\psi\right\}+V(r)\psi=E\psi \tag{35}$$

$$\Omega\equiv\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} \tag{36}$$

となるが，ここでさらに変数分離ができることがわかる。すなわち

$$\psi=R(r)\,Y(\theta,\varphi) \tag{37}$$

とおくことにより

$$\Omega Y(\theta,\varphi)+\lambda Y(\theta,\varphi)=0 \tag{38}$$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{d^2R}{dr^2}+\frac{2}{r}\frac{dR}{dr}-\frac{\lambda}{r^2}R\right)+V(r)R=ER \tag{39}$$

が得られる。λ は変数分離の定数である。まず，$Y(\theta,\varphi)$ が波動関数の一部であることから，物理的要請によって全球面上で1価連続関数でなければならない。そのためには，物理数学の教えるところによれば，λ のとりうる値が

$$\lambda=l(l+1)\qquad(l=0,\ 1,\ 2,\ \cdots) \tag{40}$$

に限られる(固有値問題の一つになっている)。与えられた l に対して(38)は $2l+1$ 通りの独立解をもっている。それをたとえば下記のようにえらぶことが多い。(この関数は球面調和関数とよばれている)。

$$Y_{lm}(\theta,\varphi)=i^{|m|+m}\left\{\frac{(2l+1)(l-|m|)!}{2(l+|m|)!}\right\}^{1/2}P_l^{|m|}(\cos\theta)\cdot\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{im\varphi}$$

$$\equiv\Theta_{lm}(\theta)\cdot\Phi_m(\varphi)\qquad(m=-l,\ -l+1,\ -l+2,\ \cdots,\ +l) \tag{41}$$

$P_l^{|m|}(\cos\theta)$ は Legendre(ルジャンドル)の陪関数で，$\Theta_{lm}(\theta)$，$\Phi_m(\varphi)$ はそれぞれ規格化されている。

$$\int_0^{\pi}\Theta_{lm}{}^*(\theta)\Theta_{l'm}(\theta)\sin\theta\,d\theta=\delta_{ll'} \tag{42}$$

$$\int_0^{2\pi}\Phi_m{}^*(\varphi)\Phi_{m'}(\varphi)d\varphi=\delta_{mm'} \tag{43}$$

$i^{|m|+m}$ は符号をつけるための因子であるが，ここは人によりとり方が違うので注意を要する。自分で計算をするときは，とり方を決めたら一貫してそれを用いるようにしないと誤りを生ずるおそれがある。また他人の導いた表式を利用するときは，その基礎になっている Y_{lm} の定義を確かめる必要がある。

角運動量 さて，粒子の角運動量の成分は(26)に注意して

$$\left.\begin{aligned} yp_z-zp_y&=\frac{\hbar}{i}\left(y\frac{\partial}{\partial z}-z\frac{\partial}{\partial y}\right)\equiv\hbar l_x \\ zp_x-xp_z&=\frac{\hbar}{i}\left(z\frac{\partial}{\partial x}-x\frac{\partial}{\partial z}\right)\equiv\hbar l_y \\ xp_y-yp_x&=\frac{\hbar}{i}\left(x\frac{\partial}{\partial y}-y\frac{\partial}{\partial x}\right)\equiv\hbar l_z \end{aligned}\right\} \tag{44}$$

と書ける。そこで角運動量ベクトルの平方を作ってみると

$$\begin{aligned}\hbar^2\boldsymbol{l}^2=\hbar^2(l_x{}^2+l_y{}^2+l_z{}^2)&=-\hbar^2\left\{\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right\}\\ &=-\hbar^2\Omega\end{aligned} \tag{45}$$

となることがわかるので，(38)，(40)から

$$\hbar^2\boldsymbol{l}^2R(r)Y_{lm}(\theta,\varphi)=\hbar^2l(l+1)R(r)Y_{lm}(\theta,\varphi) \tag{46}$$

であることがわかる。量子力学の基本的解釈† により，$R(r)Y_{lm}(\theta,\varphi)$ で表わされる状態において角運動量の平方は $\hbar^2l(l+1)$ という確定値をもつことになる。同じ状態で

$$\begin{aligned}\hbar l_zR(r)Y_{lm}(\theta,\varphi)&=\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial\varphi}R(r)Y_{lm}(\theta,\varphi)\\ &=m\hbar R(r)Y_{lm}(\theta,\varphi)\end{aligned} \tag{47}$$

からわかるように，角運動量の z 成分は $m\hbar$ という確定値をもつ。他方 x, y 成分は確定値をもたない。z 方向だけが特別扱いされているのは，z 方向を極方向にえらんで極座標をとり $Y_{lm}(\theta,\varphi)$ を定義したからで，もし x 軸を極軸にえらんで θ, φ をきめれば $\hbar l_x$ が確定値をとるような関数が作られる。

動径方程式—束縛状態　(40)を(39)に入れ，$R(r)=u(r)/r$ とおくと

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2u}{dr^2}+\left\{V(r)+\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{l(l+1)}{r^2}\right\}u(r)=Eu(r) \tag{48}$$

となり，これは

$$V_{\mathrm{eff}}(r)=V(r)+\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{l(l+1)}{r^2} \tag{49}$$

をポテンシャルとした1次元の Schrödinger 方程式の形になっている。$\hbar^2l(l+1)$ が角運動量の平方であることに注意すれば，(49)の第二項は古典力学の遠心力と同じものであることが容易にわかる。$V(r)$ の方はどう

† 量子力学における物理量は運動量が $-i\hbar\nabla$ で表わされるようにそれぞれ適当な演算子で表わされる。そのような演算子の一つAをある波動関数Ψに作用させたとき $A\Psi=a\Psi$（a はただの数値）となるならば，この状態において物理量Aはaという確定値をもつものと解釈される。

いう粒子の組み合わせを考えるかで変わるが，原子・分子の世界での主な粒子間相互作用は Coulomb 力であるから，通常 $r\to 0$ で r^{-1} よりも強く発散することはない。そこで，原点付近では(48)が近似的に以下のような形になることがわかる。

$$-\frac{d^2u}{dr^2}+\frac{l(l+1)}{r^2}u\simeq 0$$

この式の一般解は

$$u=Ar^{l+1}+Br^{-l}$$

であるが，波動関数(37)の一部である $R(r)$ はいたるところ有限でなければならないから $u=rR(r)$ は $r\to 0$ で0になるはずで，原点付近では

$$u=Ar^{l+1} \tag{50}$$

の形でなければならない。$l=0$ のときは遠心力の項がないので $V(r)$ の中の r^{-1} に比例する項を残して考え直さなければならないが，原点で0になる u はやはり(50)で $l=0$ としたもので表わされる。このように原点付近での u の形 $[u(0)=0,\ du/dr\propto r^l]$ がきまると(48)を外向きに解いて(多くの場合数値解法による) r の全領域での $u(r)$ が決定される。十分 r が大きくなった所での $u(r)$ の一般形は(48)で $V_{\mathrm{eff}}(r)$ を無視して得られる式

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2u}{dr^2}\simeq Eu(r) \tag{51}$$

から得られる。とくに $E<0$ のときの一般解は

$$u\to C(E)\exp(\sqrt{2\mu|E|/\hbar^2}\,r)+D(E)\exp(-\sqrt{2\mu|E|/\hbar^2}\,r) \tag{52}$$

の形である。ここで第一項の係数 C が0でないと u は発散してしまい，物理的に許される波動関数が得られない。逆にいうと

$$C(E)=0 \tag{53}$$

となるような負の E の値だけが物理的に許され，そのときの $u(r)$ は遠方で(52)の第二項のように指数関数的に0になる。負の E は古典力学でも束縛状態を意味するが，ここで見るとおり量子力学でも波動関数は遠方で0になり，2粒子が十分遠くに離れている確率がほとんど0であることを意味している。古典力学と同様，このような束縛状態は $V(r)$ が引力であるときだけ存在するが，ただ量子力学で特徴的なことは(53)のような条件は一般にとびとびの E の値でしか実現されず，このことが許容される束縛状態のエネルギーに制約を与えていることである(たとえば水素型原子等の例については付録 A-1 参照)。

散乱状態　つぎに $E>0$ の場合

$$E=\frac{\hbar^2k^2}{2\mu} \tag{54}$$

とおき，$r\to\infty$ で $V(r)$ が十分すみやかに 0 になるとすれば(48)は

$$\frac{d^2u}{dr^2}+k^2u\simeq 0$$

となるから

$$u(r)\xrightarrow{r\to\infty}\text{const.}\cdot\sin(kr+\eta) \tag{55}$$

のような漸近形を得る。つまり $R(r)=u(r)/r$ は振動しながら 0 に近づき発散することはない。それで正の E はすべて物理的に許容される(連続固有値)。このような振動解を(28)に代入すると，時間を含む波動関数は遠方で

$$\begin{aligned}\Phi&\propto u(r)\exp\left(-\frac{i}{\hbar}Et\right)\\&\propto\exp\left\{i\left(kr-\frac{Et}{\hbar}+\eta\right)\right\}-\exp\left\{i\left(-kr-\frac{Et}{\hbar}-\eta\right)\right\}\end{aligned}$$

に比例し，無限遠から中心に向かってやってくる波(第二項)と，逆に外向きに出ていく波(第一項)とを含んでおり，中心力場による散乱問題の解になっていることがわかる。波動関数の空間部分は

$$\psi_{Elm}=R_{El}(r)Y_{lm}(\theta,\varphi) \tag{56}$$

と書かれ，E という連続変数が $E<0$ のときの主量子数 n (付録 A-1 参照)の役割をしていることがわかる。$R_{El}(r)$ はしばしば

$$\int_0^\infty R_{El}(r)R_{E'l}(r)r^2dr=\delta(E-E') \tag{57}$$

のように規格化される。$\delta(x)$ は Dirac(デイラック)の δ 関数で，原点以外では到るところ 0,

$$\delta(x)=0 \qquad (x\neq 0)$$

であり，また $x=0$ で連続な関数 $f(x)$ に対して，$x=0$ を領域内に含む積分をすると

$$\int f(x)\delta(x)dx=f(0)$$

が成り立つような特異な関数である。

上述の散乱解は一定の角運動量をもつ場合の解であるが，実際の衝突では原子などの微小標的に他の粒子がとんでくるので，その系の角運動量を特定の値に限定することは困難である。つまりいろいろな角運動量の波が重なっている。断面積の定義に用いた1·1図の実験などを見ると，入射粒

子は速度がほぼそろっているだけで，あとはばらばらに標的気体に突入してくる。古典的には衝突径数の値がまちまちであるといえばよい。量子力学ではこのような入射波は近似的に平面波で代表される。次節で平面波が入射し散乱される場合を数学的にどう扱うかを考えることにしよう。

2-3 量子力学における散乱──部分波に展開する方法

散乱断面積 中心力ポテンシャル $V(r)$ で相互作用する2粒子の散乱の相対運動部分は，空間に固定した $V(r)$ によって換算質量 μ の仮想粒子が散乱されるのと同じであるから，ここでもそのような1粒子散乱の扱いをする。まずエネルギー・運動量が確定している自由粒子の運動は(18)または(19)の平面波で表わされる。もっと現実的に考えればそのような平面波を重ね合わせた波束(22)が入射波を表わすのにふさわしい。ここでは簡単のために入射方向が十分確定しているとして，それを z 軸方向にえらぶ。つまり x, y 方向の入射速度は0であることになり，不確定関係から入射粒子は x, y 面上のどこへくるかは全くきまらなくなる。厚みは有限だが，側方へは無限に広がった波束がそのような入射波を表わす。式で書けば

$$\Psi_0(\boldsymbol{r}, t)=\int \varphi(k)\exp\{i(kz-\omega t)\}dk \tag{58}$$

と書けるであろう。このような波束が遠方からやってきて $V(r)$ によって散乱されていく様子は，波動方程式(23)(ただし質量 m は μ でおきかえる)を解いて求められるはずであるが，それにはまず時間を含まない波動方程式(24)，すなわち

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2\psi+V(r)\psi=E\psi \tag{59}$$

を解き，r の大きなところで

$$\psi(k\,;\boldsymbol{r}) \xrightarrow{r\to\infty} e^{ikz}+f(k\,;\theta, \varphi)\frac{e^{ikr}}{r} \tag{60}$$

となるようなものを求めておくと便利である。そうすれば時間を含む解は

$$\Psi(\boldsymbol{r}, t)=\int \varphi(k)\psi(k\,;\boldsymbol{r})e^{-i\omega t}dk, \qquad \omega=E/\hbar$$

で与えられ，その漸近形は

$$\Psi \xrightarrow{r\to\infty} \Psi_0(\boldsymbol{r}, t)+\frac{1}{r}\int \varphi(k)f(k\,;\theta, \varphi)e^{i(kr-\omega t)}dk \tag{61}$$

となる。この漸近形の第一項は入射波束を，第二項はそれからのはずれ，すなわち散乱波を表わす。はじめの波束(58)で，$\varphi(k)$ は k がある値 k_0 の近くだけで大きな値をとるものとし，Ψ_0 は $z-v_{\mathrm{g}}t=0$ の近くだけで大きな値をとるとしよう。v_{g} は波束の**群速度**，いわば波束の中心の速度で，それを構成する平面波の**位相速度** ω/k とは違う。群速度の公式 $v_{\mathrm{g}}=(d\omega/dk)_{k=k_0}$ と $\omega=E/\hbar=\hbar k^2/2\mu$ の関係を用いると

$$v_{\mathrm{g}}=\left(\frac{d\omega}{dk}\right)_{k=k_0}=\frac{\hbar k_0}{\mu}=\frac{p_0}{\mu}=v_0$$

(p_0 は相対運動の運動量で，v_0 は粒子の相対速度そのもの)であることがわかる。さて $f(k;\theta,\varphi)$ はふつう k の関数としてゆっくり変わる関数なので，(61)の第二項は近似的に

$$\frac{1}{r}f(k_0;\theta,\varphi)\int\varphi(k)e^{i(kr-\omega t)}dk$$

と書ける。これを入射波(58)とくらべ，(58)は $z-v_{\mathrm{g}}t=0$ の近くだけで大きな値をもっていたことを思い出すと，散乱波は $r-v_0t=0$ の近くだけで大きな値をもつこと，すなわち球面散乱波であることがわかる。断面積の定義は散乱波の強度と単位面積あたりの入射波の強度の比であったから，散乱の微分断面積 $q(\theta,\varphi)\sin\theta d\theta d\varphi$ が

$$\begin{aligned}q(\theta,\varphi)\sin\theta d\theta d\varphi&=\left|\frac{1}{r}f(k_0;\theta,\varphi)\right|^2 r^2\sin\theta d\theta d\varphi\\&=|f(k_0;\theta,\varphi)|^2\sin\theta d\theta d\varphi\end{aligned}\qquad(62)$$

で与えられることがわかる。つまり結果は波束の形の詳細にはよらない。したがってふつうは時間を含まない方程式(59)を解けば十分である。

ここで(60)の漸近形についてもう少し立ち入って考えておこう。第一項は入射波で，$V(r)=0$ のときはこの項だけで完全な解である。すなわち原点に近づき，また遠ざかる波を表わしている。一般に平面波は

$$e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}=\sum_l(2l+1)i^l j_l(kr)P_l(\hat{\boldsymbol{k}}\cdot\hat{\boldsymbol{r}})\qquad(63)$$

のように展開できることが物理数学でわかっている。$\hat{\boldsymbol{k}}$, $\hat{\boldsymbol{r}}$ はそれぞれベクトル $\boldsymbol{k}$, $\boldsymbol{r}$ の方向の単位ベクトルである。j_l は球 Bessel(ベッセル)関数で，その漸近形は

$$j_l(kr)\xrightarrow{r\to\infty}\frac{1}{kr}\sin\left(kr-\frac{1}{2}l\pi\right)\qquad(64)$$

である。(55)と同じように，(64)ははいってくる波と遠ざかる波とを含んでいる。さてそこで(60)の第二項を見ると，今度は出ていく波だけがそこ

に存在する。第一項だけで粒子の出入りがつり合っているので，第二項が加わると出る粒子の方がはいる粒子より多いのではないかという心配が生じるかもしれない。しかしここでたいせつなのは，波動関数というものがいつも絶対値を2乗してはじめて物理的解釈が与えられるという点にある。いまの場合は単なる2乗ではなく，量子力学で**流束**を表わすベクトル

$$\boldsymbol{j}=\frac{\hbar}{2i\mu}(\psi^*\nabla\psi-\psi\nabla\psi^*) \tag{65}$$

を用いるのが最も正確なやり方である。これを用い，散乱の中心から大きな距離 r のところで球面を考え，その外向き流線方向の流束を計算すると，漸近形(60)を代入し高次の項は無視して

$$\begin{aligned} j_n&=\frac{\hbar}{2i\mu}\left(\psi^*\frac{\partial\psi}{\partial r}-\psi\frac{\partial\psi^*}{\partial r}\right)\\ &\longrightarrow \frac{k\hbar}{\mu}\left[\cos\theta+\frac{1}{r^2}|f(\theta)|^2+\frac{1}{r}(1+\cos\theta)\mathrm{Re}\{f(\theta)e^{ikr(1-\cos\theta)}\}\right] \end{aligned} \tag{66}$$

が得られる。[　]内第一項は入射波が散乱をうけないとしたときの値で，当然のことであるが全球面で積分すると0になる。第二項はいま問題にしている散乱強度を与える。第三項で Re は実数部分を意味するが，この項は $\theta=0$ のごく近傍を除けば角 θ とともにはげしく振動するから（指数関数の肩にのっている r が大きいため）小さな立体角内で平均しても0になってしまう。入射波が(58)のような波束になっていると，k についての積分でも同様の打ち消し合いが起こる。$\theta=0$ の付近からの寄与を見積もるには，指数関数以外の θ の関数をすべて $\theta=0$ の値でおきかえればよい。すると球面上の積分は

$$\begin{aligned} &2\pi r\,\mathrm{Re}\int_0^\pi(1+\cos\theta)f(\theta)\exp\{ikr(1-\cos\theta)\}\sin\theta d\theta\\ &=4\pi r\mathrm{Re}\left\{f(0)\exp(ikr)\int_{-1}^1\exp(ikrt)dt\right\}\\ &=(4\pi/k)\mathrm{Re}[f(0)\{\exp(2ikr)-1\}/i] \end{aligned}$$

となるから，kr とともに振動する項を除いて

$$=-(4\pi/k)\mathrm{Im}\{f(0)\} \tag{67}$$

が得られる。Im は虚数部分を意味する。少しあとでわかることであるが

$$\sigma\left(=2\pi\int_0^\pi|f(\theta)|^2\sin\theta d\theta\right)=\frac{4\pi}{k}\mathrm{Im}\{f(0)\} \tag{68}$$

（これを**光学定理** optical theorem とよぶ）の関係があるので，結局(66)を全球面で積分したものは

$$\int_{\text{表面}} j_n dS = 0$$

であることがわかる。したがってたしかに粒子数は保存されている。前に心配したことは必要なかったのである。(66)の第三項は(60)でいえば第一項と第二項の干渉で生じたもので，それが前方だけで負の値をもち，散乱された分だけ入射波が弱まったことを表わしている。実は，時間を含む Schrödinger 方程式(23)でポテンシャル $V(r)$ が位置の関数で実数ならば，一般的に粒子数保存が証明できる(量子力学の教科書参照)。そのことから逆に光学定理(68)を導くこともできる。

部分波の方法　以上で断面積がきまる手順はわかったが，実際に計算するにはどうしたらよいであろうか。それには(59)の解で遠方で(60)の形になるものを求めなければならない。その標準的な方法(**部分波の方法**とよばれる)を説明しよう。まず(59)の解を Legendre 関数で展開して

$$\psi = \frac{1}{r}\sum_{l} A_l u_l(r) P_l(\cos\theta) \tag{69}$$

とおく。A_l は未定の定数であとできめる。$P_l(\cos\theta)$ は

$$P_l(\cos\theta) = \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}}\, Y_{l0}(\theta, \varphi)$$

であり(41)の特別な場合であるから，軌道角運動量が($\hbar$ を単位として) l であることを表わす。つまり(69)は ψ を角運動量ごとの**部分波**(partial wave)に分けたことになっている。そのことから予想されるように $u_l(r)$ は動径方程式(48)を満たす。これは(59)またはそれを極座標で書いた(35)に(69)を代入し，左から $Y_{l0}^*(\theta, \varphi)$ を掛け，角度で積分し，その際 2-2 で学んだ Y_{lm} の性質を用いることによって得られる。

$$\frac{d^2u_l}{dr^2} + \left\{k^2 - U(r) - \frac{l(l+1)}{r^2}\right\}u_l = 0, \qquad U(r) = \frac{2\mu}{\hbar^2}V(r) \tag{70}$$

これを原点での条件

$$u_l(0) = 0 \tag{71}$$

したがって(50)の形の解で出発し，通常外向きに微分方程式の数値解法を行なう。十分遠方へいけば u_l は(55)の形になる。いま，あとの都合を考え

$$u_l(r) \xrightarrow{r\to\infty} \frac{1}{k}\sin\left(kr - \frac{1}{2}l\pi + \eta_l\right) \tag{72}$$

であるとする。すなわち，数値的に得られた解に適当な定数を掛けて，係数を k^{-1} にしたものである[(70)は線形なので比例定数は適当にえらべ

る]。また(72)の sin の中味で，(55)の η に相当するところを $-\frac{1}{2}l\pi+\eta_l$ としたのは，入射平面波の展開(63)で $u_l(r)/r$ に相当する部分が漸近的に(64)になり，ちょうど(72)で $\eta_l=0$ としたものになっていることによる。こうしておけば η_l は散乱が起こったための**位相のずれ**(phase shift)を表わすことになる。さて $k^2-U(r)$ は局所的な波長 $2\pi/\sqrt{k^2-U(r)}$ の逆数の平方に比例する。したがっていたるところ引力なら $U<0$ で局所的な波長は遠方での波長 $2\pi/k$ より短くなり，ポテンシャルの存在によって波の節は内側へ移動する。つまり波が引き込まれる。このとき $\eta_l>0$ である。逆に斥力場($U>0$)では $\eta_l<0$ となる。引力と斥力と両方の部分をもつ力の場合は，きちんと計算してみないと $\eta_l>0$ か $\eta_l<0$ かはいえない。しかし，l が大きい部分波は，古典的にいえば衝突径数 b の大きい衝突に相当するということからも想像されるように[量子力学でも $l(l+1)/r^2$ の項のために r の小さいところでの $u_l(r)$ は急速に小さくなる]ポテンシャルの遠方の性質だけできまり，遠方で引力なら $\eta_l>0$ であることが予想できる。

(72)に関してもう一つたいせつなことは，(70)で $U(r)$ が $r\to\infty$ で $1/r$ よりも速く0に近づくとしている点である。Coulomb 散乱では $U(r)\propto 1/r$ なので特別の扱いが必要となり，この場合は漸近形は(72)ではなくなる。この特別の場合のことはあとで改めて扱うこととし(2-5 参照)，ここでは $V(r)$ がすみやかに0になるとする。前述のように l の大きな $u_l(r)$ は遠くですれちがう衝突に相当し，この部分波は $V(r)$ の小さな場所しか通らない。したがって $V(r)=0$ のときからのずれを表わす η_l も小さいと考えられる。それで(69)の和で l は無限大まで考えられているが，実際上は l の有限な範囲で(70)を解けば十分である。

さてこのようにしていろいろな l に対する $u_l(r)$ の漸近形(72)が求められたとしよう。つぎには(69)の未定係数 A_l をきめなければならない。そのためには，遠方での条件(60)を用いればよい。まず(69)の漸近形 [$u_l(r)$ に(72)を代入したもの] を $\exp(-ikr)$ に比例する内向きの波の部分と，$\exp(+ikr)$ に比例する外向きの波の部分に分け，(60) も同じように分けて比較する。(60)で内向きの波は第一項の平面波の中に含まれているだけでそれは(63)，(64)によってよくわかっている。それを(69)の内向き波とくらべると

$$-\frac{1}{2ikr}\sum_l A_l \exp\left\{-i\left(kr-\frac{1}{2}l\pi+\eta_l\right)\right\}P_l(\cos\theta)$$

$$=-\frac{1}{2ikr}\sum_l (2l+1)i^l \exp\left\{-i\left(kr-\frac{1}{2}l\pi\right)\right\}P_l(\cos\theta)$$

$P_l(\cos\theta)$ の直交性

$$\int_0^{\pi} P_l(\cos\theta)P_{l'}(\cos\theta)\sin\theta d\theta=0 \qquad (l\neq l')$$

により,

$$A_l=(2l+1)i^l e^{i\eta_l} \tag{73}$$

でなければならないことがわかる。これで(69)がきまったことになり，今度は外向き波の部分を(60)の外向き波とくらべることで散乱振幅 $f(\theta)$ が決定される。結果は

$$f(\theta)=\frac{1}{2ik}\sum_l (2l+1)(e^{2i\eta_l}-1)P_l(\cos\theta) \tag{74}$$

で，この絶対値を平方すれば微分断面積(62)が求められる。さらにそれを角度で積分して散乱断面積 σ が得られる。

$$\sigma=2\pi\int_0^{\pi}|f(\theta)|^2 \sin\theta d\theta$$

$$=\frac{4\pi}{k^2}\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)\sin^2\eta_l \tag{75}$$

なお，(74)は

$$f(\theta)=\frac{1}{k}\sum_l (2l+1)e^{i\eta_l}\sin\eta_l P_l(\cos\theta) \tag{76}$$

とも書けるので，ここで $\theta=0$ とおき，虚数部分を求めると

$$\mathrm{Im}f(0)=\frac{1}{k}\sum_l (2l+1)\sin^2\eta_l$$

となる。これを(75)とくらべると光学定理(68)が証明される。

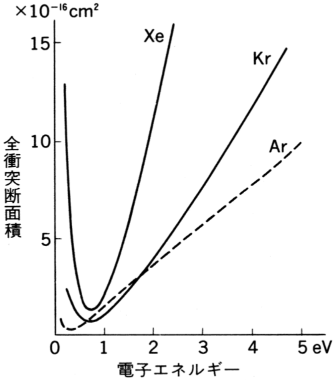
位相のずれ η_l を求めるには，(70)を直接数値的に解くほかに，WKB 近似，Born(ボルン)近似，変分法などさまざまなやり方がある。このうち WKB 近似については次節で，変分法については付録 B で述べる。

さて，入射粒子が電子の場合は，質量がきわめて小さいことから，数 eV くらいから下の低エネルギー領域では波数 $k=\sqrt{2\mu E}/\hbar$ が著しく小さくなる。そのため，l が 2〜3 程度以上になると，数 Å に近づいたところで(70)に出てくる $k^2-\{l(l+1)/r^2\}$ が負になってしまう。標的が原子であるとすると，電子の感ずるポテンシャル $V(r)$ は多くの場合数 Å から先

ではかなり小さくなってしまう。その結果(70)の解は $V(r)$ の値の大きな領域まではいり込めず，したがって位相のずれ η_l も小さいことが予想される。いいかえれば，低エネルギー電子の散乱は l のごく小さい二，三の部分波だけでほぼきまってしまうことになる。$l=0, 1, 2, \cdots$ の部分波を s 波，p 波，d 波，$\cdots$ とよぶが，もし散乱が s 波だけでほぼきまるなら，(74)で $l=0$ の項だけが大きいということであるから，$f(\theta)$ はほとんど θ によらず，散乱は等方的になる。これに反しもし p 波だけが強く散乱されるような場合には $f(\theta)\propto\cos\theta$ となり，散乱は前方と後方に強く側方にはほとんど出てこない。また s 波と p 波の両方がきわだって散乱されるときは，その干渉によって前方と後方の非対称を生ずるであろう。このようにして，散乱にきく部分波の数が少ないときには，観測された角分布から逆にどの部分波がどのくらいの位相のずれを生じているかについて推定することができる。

一方，原子や分子同士の散乱では，質量が大きいためにかなりの低エネルギー衝突でもたくさんの部分波が位相のずれを生じてしまう。このときは(74)によって角分布を推定することは(多量の数値計算をしたうえでないと)困難になるが，そのかわりつぎの 2-4 や 3-2 で述べるように半古典論によって見通しをつけることができる。

低エネルギー電子の散乱では少数の部分波しか散乱されず，とくに 1 eV 前後になると s 波だけが強く散乱されるという場合も少なくない。そのようなときに s 波の位相のずれ η_0 がたまたま π の整数倍になることがあれば(75)の主要項 $\sin^2\eta_0$ が 0 になるので断面積全体が著しく小さくなってしまう。2·3 図の Kr 等の断面積が 1eV 付近でほとんど 0 になっているのはその例で，**Ramsauer(ラムザウアー)効果**として知られている現象である。一方 1·3 図のナトリウム原子では，最外殻電子の波動関数が広がっているために原子が大きく，さらに分極率が大きいために少し離れたところでも強い分極力(6-2)を感ずるという事情があって，s 波のみならず p 波も強く散乱されて原子としてはずばぬけて大きい断面積を示している。いずれにしても(75)の分母にある k^2 のため，低エネルギーでは少数の部分波しか寄与しないにもかかわらず断面積はかなり大きくなりうるのである。



2・3 図　低エネルギー電子衝突に見られる Ramsauer 効果

2-4 散乱における量子力学と古典力学の関係

古典的な波動たとえば電磁波などをみても，波長が長いほど波動性が顕著で，逆に波長の短いγ線などは粒子的な性格が強い。物質波でも波長が短いと波動性が乏しくなり，古典力学が相当よく成り立つようになる。同一粒子ではエネルギーが大きいほど，また同一エネルギーでは質量が大きいほど波長が短く，古典力学がかなりよく成り立つ場合が多い。本節では 2-3 で量子力学的に扱った散乱と 2-1 での古典論とどのように対応するかについてごく簡単にふれておきたい。この橋渡しをするのがいわゆる **WKB**(Wentzel, Kramers, Brillouin)**近似**であるので，そのあらましをまず説明しよう。ただし厳密な WKB 法の理論をここで展開する余裕はないので，それについては量子力学の教科書を見ていただきたい。

WKB 近似　解かなければならないのは(70)である。これをつぎの形にしておくことにする。u_l の添字 l は簡単のため省略する。

$$\frac{d^2u}{dr^2}+\frac{2\mu}{\hbar^2}\{E-V_{\rm eff}(r)\}u=0 \tag{77}$$

$$V_{\rm eff}(r)=V(r)+\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{l(l+1)}{r^2}$$

さらに簡単のため

$$2\mu\{E-V_{\rm eff}(r)\}=\{p_{\rm eff}(r)\}^2 \tag{78}$$

とおく。もし $V_{\rm eff}(r)=$一定 ならば $p_{\rm eff}$ も定数となり，(77)の解は $u=A\exp(\pm ip_{\rm eff}r/\hbar)$ で与えられる。Aは定数。そこで一般に

$$u(r)=A(r)e^{iS(r)/\hbar} \tag{79}$$

とおいて関数 A, S をきめることを試みよう。方針としては，量子力学でいろいろな量がとびとびの値をもつのは $\hbar$ が有限な値をもつことによるもので，$\hbar\to0$ とみてよいような条件下では古典力学がよく成り立つことを予想し，A や S も $\hbar$ のべき級数の形で書き，そのはじめの一，二の項を求めれば古典力学への移りゆきがわかるだろうという考えを立てる。ところで(79)は書き直せば

$$u=\exp\left\{i\left(S+\frac{\hbar}{i}\log A\right)\Big/\hbar\right\}$$

となり，$S+(\hbar/i)\log A$ はひとまとめにしてきまるものでSとAを別々にはきめられないことがわかる†。そこでSとAとを $\hbar$ で展開したとき，どちらも偶数べきだけが出てくる偶関数であるという条件をつければ，これらの量がきめられる。このようにきめておいて(79)を(77)へ入れると，r での微分を(′)で表わして

$$A''+2A'\frac{i}{\hbar}S'+A\frac{i}{\hbar}S''-A\frac{1}{\hbar^2}S'^2+\frac{p_{\rm eff}{}^2}{\hbar^2}A=0$$

が出てくる。ここで第二，三項は$\hbar$の奇関数，その他は偶関数であることからそれぞれ個別的に0になるとおけば

$$2A'S'+AS''=0 \tag{80}$$

$$\hbar^2A''-(S'^2-p_{\rm eff}{}^2)A=0 \tag{81}$$

(80)はすぐ積分できて

$$A={\rm const.}\times(S')^{-1/2} \tag{82}$$

これを(81)へ入れて S を決定すれば(77)の正確な解が得られるのであるが，そこでSを $\hbar$ で展開し最低次の項だけをとることにすると

$$S'=\pm p_{\rm eff}(r)$$

となる。したがって $p_{\rm eff}{}^2(r)>0$ の領域ならその正の平方根を $p_{\rm eff}(r)$ として近似解は

$$u\simeq{\rm const.}\times\frac{1}{\sqrt{p_{\rm eff}(r)}}\exp\left\{\pm\frac{i}{\hbar}\int^r p_{\rm eff}(r)dr\right\}$$

---

† 本書での log はとくに断わらないかぎり自然対数である。

となり，定常波を表わす実数解なら

$$u \simeq \frac{C}{\sqrt{p_{\mathrm{eff}}(r)}} \sin\left\{\frac{1}{\hbar}\int_{r_0}^{r} p_{\mathrm{eff}}(r)dr+\delta\right\} \tag{83}$$

となる。ただし C, δ は定数，r_0 は回帰点(turning point)，つまり

$$E-V_{\mathrm{eff}}(r)=0$$

となる r である。$r=r_0$ の付近では上の解の振幅は無限大になってしまい，このまま用いることはできない。そこでこの近傍では $V_{\mathrm{eff}}(r)$ を近似的に r の1次関数とみて別の近似解を求めることにする。2·4 図(a)のように $V_{\mathrm{eff}}(r)$ が r の減少関数である場合は $r\simeq r_0$ で

$$V_{\mathrm{eff}}(r)\simeq E-F_0\cdot(r-r_0)$$

と書けるから，

$$p_{\mathrm{eff}}{}^2\simeq 2\mu F_0(r-r_0)$$

そこで(77)は

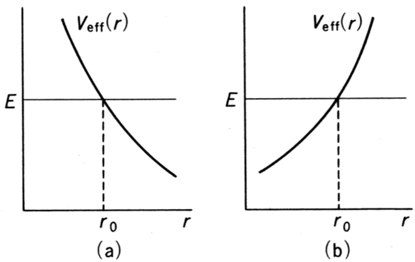
$$\frac{d^2u}{dx^2}+xu\simeq 0 \tag{84}$$

$$x=a^{1/3}(r-r_0),$$

$$a=\frac{2\mu F_0}{\hbar^2}$$

という形になる。(84)の解は［たとえば Landau(ランダウ)–Lifshitz(リフシッツ)の量子力学 参照］

$$u=B\cdot\Phi(-x) \tag{85}$$



2·4 図 回 帰 点

$$\Phi(x)\equiv\frac{1}{\sqrt{\pi}}\int_0^{\infty}\cos\left(\frac{1}{3}u^3+ux\right)du \tag{86}$$

で与えられる。Bは定数，$\Phi(x)$ は Airy(エアリー)関数とよばれる。この関数は $x\to\pm\infty$ で

$$u\to\frac{B}{2|x|^{1/4}}\exp\left(-\frac{2}{3}|x|^{3/2}\right) \qquad (x\to-\infty) \tag{87}$$

$$u\to\frac{B}{x^{1/4}}\sin\left(\frac{2}{3}x^{3/2}+\frac{\pi}{4}\right) \qquad (x\to+\infty) \tag{88}$$

のような漸近形をもっている。sin の中味の第一項は

$$\frac{2}{3}x^{3/2}\doteqdot\left(\frac{2\mu F_0}{\hbar^2}\right)^{1/2}\cdot\frac{2}{3}(r-r_0)^{3/2}$$

$$=\left(\frac{2\mu F_0}{\hbar^2}\right)^{1/2}\int_{r_0}^{r}(r-r_0)^{1/2}dr=\frac{1}{\hbar}\int_{r_0}^{r}p_{\mathrm{eff}}(r)dr$$

であるから，(88)は

$$u\to\frac{C}{\sqrt{p_{\rm eff}(r)}}\sin\left\{\frac{1}{\hbar}\int_{r_0}^{r}p_{\rm eff}(r)dr+\frac{\pi}{4}\right\},\qquad C=(2\mu F_0\hbar)^{1/6}B$$

となり，回帰点から十分離れたところで(83)につながるとすれば

$$\delta=\pi/4$$

であることがわかる。同様に 2・4 図(b)のような場合，(84)が $x=a^{1/3}(r_0-r)$ に対して成り立ち，r_0-r が大きい正の量になるところ ($x\to+\infty$) ではつぎの式が得られる。

$$u(r)\to\frac{C}{\sqrt{p_{\rm eff}(r)}}\sin\left\{\frac{1}{\hbar}\int_{r}^{r_0}p_{\rm eff}(r)dr+\frac{\pi}{4}\right\}\tag{89}$$

ふつうの1次元問題ならこれで望みの解が得られたことになるが，3次元問題の動径部分として出てきた(77)ではなお若干の注意が必要である。それは，いま求めた解は(87)からわかるように $r\to-\infty$ で0になるようなものであるのに，我々がほしいのは $r=0$ で0になる解であることによる。このずれを埋めるために Langer(ランガー)はまず(77)で

$$\rho=\log r,\qquad ur^{-1/2}=\varphi$$

という変換を行なった。すると方程式は

$$\frac{d^2\varphi}{d\rho^2}+\left[e^{2\rho}\frac{2\mu}{\hbar^2}\{E-V(r)\}-\left(l+\frac{1}{2}\right)^2\right]\varphi=0$$

となる。ρ については $\rho\to-\infty$ で0になる解を求めればよいので，前に求めた解法がそのまま使える。すなわち

$$e^{2\rho}\frac{2\mu}{\hbar^2}\{E-V(r)\}-\left(l+\frac{1}{2}\right)^2\equiv[G(\rho)]^2$$

とおくと，2・4 図(a)の場合の解は(回帰点より十分右に離れたところで)

$$\varphi\to\frac{C}{\sqrt{G(\rho)}}\sin\left\{\int_{\rho_0}^{\rho}G(\rho)d\rho+\frac{\pi}{4}\right\}$$

これをもとの変数に戻すと

$$\{G(\rho)\}^2=r^2\{F(r)\}^2,\qquad \{F(r)\}^2=\frac{2\mu}{\hbar^2}\{E-V(r)\}-\frac{\left(l+\frac{1}{2}\right)^2}{r^2}$$

$$u(r)=r^{1/2}\varphi\to\frac{C}{\sqrt{F(r)}}\sin\left\{\int_{r_0}^{r}F(r)dr+\frac{\pi}{4}\right\}\tag{90}$$

となる。これを(83)とくらべると遠心力の項で $l(l+1)$ を $\left(l+\frac{1}{2}\right)^2$ でおきかえたことになっている。

このようにして WKB 近似での $u(r)$ の漸近形がきまったので，$V(r)$

が0のときとそうでないときの差として位相のずれ η_l [(72)参照] がきまる。

$$\eta_l=\int_{r_0}^{\infty}\sqrt{k^2-\frac{\left(l+\frac{1}{2}\right)^2}{r^2}-U(r)}\,dr-\int_{r_1}^{\infty}\sqrt{k^2-\frac{\left(l+\frac{1}{2}\right)^2}{r^2}}\,dr \quad (91)$$

ただし

$$k^2=\frac{2\mu}{\hbar^2}E, \qquad U(r)=\frac{2\mu}{\hbar^2}V(r)$$

r_1 は第二の積分の被積分関数が0となる r である。なお第二の積分は

$$\int_{r_1}^{r}\sqrt{k^2-\frac{\left(l+\frac{1}{2}\right)^2}{r^2}}\,dr=\frac{1}{2}\left\{t-(2l+1)\tan^{-1}\frac{t}{2l+1}\right\} \quad (92)$$

$$t^2=(2kr)^2-(2l+1)^2$$

で $r\to\infty$ にしたものであるから

$$\eta_l=\frac{\pi}{2}\left(l+\frac{1}{2}\right)-kr_0+\int_{r_0}^{\infty}\left\{\sqrt{k^2-\frac{\left(l+\frac{1}{2}\right)^2}{r^2}-U(r)}-k\right\}dr \quad (93)$$

と書くことができる。

量子力学と古典力学の関係 以上の結果をもとにして，量子力学と古典力学を関係づけてみよう。まず，もう一つの準備として Dirac の δ 関数 $\delta(1-\cos\theta)$ を Legendre 関数 $P_l(\cos\theta)$ で展開してみる。

$$\delta(1-\cos\theta)=\sum_l A_l P_l(\cos\theta)$$

係数 A_l をきめるために両辺に $P_l(\cos\theta)d(\cos\theta)$ を掛けて積分すると

$$P_l(1)=1=A_l\cdot\frac{2}{2l+1}$$

したがって

$$\delta(1-\cos\theta)=\frac{1}{2}\sum_l(2l+1)P_l(\cos\theta) \quad (94)$$

左辺は $\theta\neq 0$ では0だから

$$\sum_l(2l+1)P_l(\cos\theta)=0 \qquad (\theta\neq 0) \quad (95)$$

これを量子力学における散乱振幅(74)に適用すれば

$$f(\theta)=-\frac{i}{2k}\sum_l(2l+1)e^{2i\eta_l}P_l(\cos\theta) \qquad (\theta\neq 0)$$

となる。いま，衝突の波長が短く(運動量が大きく)，相互作用の及ぶ範囲にきわめて多数の l が寄与するとすれば，ごく小さい l，ごく小さい θ を

除き

$$\sin\theta \gtrsim 1/l$$

で成り立つ漸近式

$$P_l(\cos\theta) \simeq \left\{\frac{1}{2}\left(l+\frac{1}{2}\right)\pi\sin\theta\right\}^{-\frac{1}{2}} \sin\left\{\left(l+\frac{1}{2}\right)\theta+\frac{\pi}{4}\right\} \tag{96}$$

を用いることができる。さらに，多数の l が寄与することから，和 $\sum_l$ を積分 $\int dl$ でおきかえると，上記の振幅 $f(\theta)$ は

$$f(\theta) \simeq -\frac{1}{k(2\pi\sin\theta)^{1/2}} \int_0^\infty l^{1/2}(e^{i\varphi_+} - e^{i\varphi_-})dl$$

$$\varphi_\pm = 2\eta_l \pm \left(l+\frac{1}{2}\right)\theta \pm \frac{\pi}{4}$$

となる。一般には $\varphi_\pm$ は l とともにかなり変化し，$e^{i\varphi_\pm}$ ははげしく振動するので l についての積分は正負の部分がかなり打ち消し合ってしまう。ただ $\varphi_\pm$ が停留値をとるところがあればその近傍では打ち消しがないので l の積分への寄与はおもにそのような部分からくると考えられる。そこで

$$\frac{d\varphi_\pm}{dl} = 0$$

へ $\varphi_\pm$ の定義を代入すると

$$\theta = \mp 2\frac{d\eta_l}{dl} \tag{97}$$

となる。この η_l へ先に求めた WKB 近似式(91)を代入すると

$$2\frac{d\eta_l}{dl} = -2\int_{r_0}^\infty \frac{\left(l+\frac{1}{2}\right)}{\sqrt{k^2 - \frac{\left(l+\frac{1}{2}\right)^2 - U(r)}{r^2}}}\frac{dr}{r^2} + 2\int_{r_1}^\infty \frac{\left(l+\frac{1}{2}\right)}{\sqrt{k^2 - \frac{\left(l+\frac{1}{2}\right)^2}{r^2}}}\frac{dr}{r^2}$$

$$= -2\frac{\left(l+\frac{1}{2}\right)}{k}\int_{r_0}^\infty \frac{dr}{r^2\sqrt{1 - \frac{\left(l+\frac{1}{2}\right)^2}{k^2r^2} - \frac{U}{k^2}}} + 2\frac{\left(l+\frac{1}{2}\right)}{k}\int_{r_1^2}^\infty \frac{d(r^2)}{2r^2\sqrt{r^2 - \frac{\left(l+\frac{1}{2}\right)^2}{k^2}}}$$

$\left(l+\frac{1}{2}\right)\Big/k = \hbar\left(l+\frac{1}{2}\right)\Big/\hbar k$ は角運動量と運動量の大きさの比であるから，これを古典的な言葉で表現すれば衝突径数 b に相当する［(4)参照］。そこで上式で $\left(l+\frac{1}{2}\right)\Big/k \to b$ とし，第二の積分を

$$\int_{x_1}^\infty \frac{dx}{x\sqrt{x-b^2}} = \frac{2}{b}\tan^{-1}\sqrt{\frac{x-b^2}{b^2}}\Bigg|_{x_1}^\infty = \frac{2}{b}\cdot\frac{\pi}{2}$$

によって計算すれば

$$2\frac{d\eta_l}{dl}=-2b\int_{r_0}^{\infty}\frac{dr}{r^2\sqrt{1-\frac{b^2}{r^2}-\frac{V(r)}{E}}}+\pi \tag{98}$$

となる。これは衝突径数 b に対する古典力学での散乱角(8)に等しい。したがって(97)から，量子力学で散乱振幅の絶対値が大きい方向と古典力学での散乱方向とが，入射角運動量ごとに一致することがわかる。

(97)で左辺の θ は極座標の一成分で 0 と π の間の値をとる正の量としているのに反し，右辺にある $2d\eta_l/dl$ は(98)により古典力学での散乱角に等しく，これは 2·1 図によって斥力が優勢を占める軌道では正，引力が勝つような軌道では負になるようにできている。それで(97)で∓の－は引力，＋は斥力が優勢の場合に相当するものと解釈できる。もう一歩さかのぼれば，φ_+ が定常値をもつところは引力，φ_- が定常値を示すのは斥力の勝つ軌道に対応している。さらに **3-1** で述べるような分子間力では，同じ θ に対して φ_+ が二つの l で定常値をもつことがある。もしこのように同じ散乱角 θ を与える古典軌道が二つ以上存在すると，それらの寄与の代数和として $f(\theta)$ を求める際に位相差に応じた干渉効果が生じる。

2-5 Coulomb 散乱

こんどは相互作用が Coulomb 力，ポテンシャルにして

$$V(r)=Zze^2/r \tag{99}$$

である場合を考えよう。Ze, ze は衝突する 2 粒子の電荷である。このような力が作用する場合の位相のずれを(93)の近似式を用いて調べてみる。積分 $\int_{r_0}^{\infty}$ は $\int_{r_0}^{r}$ の上限 r を無限に大きくした極限で，$r\to\infty$ で $V(r)$ が r^{-1} よりも速かに 0 に近づけばこの積分は一定値に近づく。ところが(99)の場合はそうならない。すなわち，r の大きなところで

$$\sqrt{k^2-\frac{\left(l+\frac{1}{2}\right)^2}{r^2}-U(r)}-k\simeq-\frac{1}{2}\frac{U(r)}{k}=-\frac{\mu Zze^2}{\hbar^2kr}$$

$$=-\alpha/r$$

$$\alpha=\frac{Zze^2}{\hbar v} \tag{100}$$

となることから(v は衝突の速度，$\hbar k=\mu v$ を用いた)，位相のずれの式は

$$-\alpha \log r$$

を含み，r の大きなところで一定値に収束しない。これは Coulomb 力が遠距離まで作用し，どのように遠いところを走っている粒子にも作用が及んでその波動関数をゆがめてしまうことを意味している。

さて，Coulomb 力の場合には波動方程式を厳密に解くことができるが，それを実行するには多くの数学的準備を必要とするので，ここでそれを行なうことはあきらめて，結果だけを示しておくことにしよう。波動関数はこの場合も(69)のように角運動量ごとの部分波に分解した形に書ける。

$$\psi=\frac{1}{r}\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)\,i^l e^{i\eta_l}u_l(r)\,P_l(\cos\theta) \tag{101}$$

ここで†

$$\eta_l=\arg\Gamma(l+1+i\alpha) \tag{102}$$

$$\frac{1}{r}u_l(r)=e^{-\frac{1}{2}\pi\alpha}\frac{|\Gamma(l+1+i\alpha)|}{(2l+1)\,!}(2kr)^l e^{ikr}F(i\alpha+l+1,2l+2,-2ikr) \tag{103}$$

Γ は gamma 関数，α は(100)で定義された量，F はつぎのような展開形をもつ超幾何関数である。

$$F(a,b,z)=1+\frac{a}{b\cdot 1}z+\frac{a(a+1)}{b(b+1)\cdot 1\cdot 2}z^2+\frac{a(a+1)(a+2)}{b(b+1)(b+2)\cdot 1\cdot 2\cdot 3}z^3+\cdots \tag{104}$$

波動関数(101)の無限項の和は一つにまとめた形にすることもできて，その結果は

$$\psi=e^{-\pi\alpha/2}\Gamma(1+i\alpha)\,e^{ikr\cos\theta}F\left(-i\alpha,1,2ikr\sin^2\frac{\theta}{2}\right) \tag{105}$$

である。$F(a,b,z)$ の漸近形を物理数学の本からもってくれば，(105)が $r\to\infty$ で

$$\psi\to\exp\left[i\left\{kr\cos\theta+\alpha\log\left(2kr\sin^2\frac{\theta}{2}\right)\right\}\right]\left\{1-\frac{i\alpha^2}{2kr\sin^2(\theta/2)}\right\}$$
$$+\frac{\alpha\exp\left[i\left\{kr-\alpha\log\left(2kr\sin^2\dfrac{\theta}{2}\right)+\pi+2\eta_0(\alpha)\right\}\right]}{2kr\sin^2(\theta/2)} \tag{106}$$

のようになることが示される。ただし†

$$\eta_0(\alpha)=\arg\Gamma(1+i\alpha)$$

---

† 任意の複素数 z を $z=ae^{i\theta}$ (a, θ は実数)の形に書くと，$\arg z=\theta$.

(106)は大変こみ入った式であるが，kr にくらべて $\log kr$ を無視するなどの簡略化をすれば

$$e^{ikr\cos\theta}+f(\theta)\frac{e^{ikr}}{r}$$

の形になっており，$|f(\theta)|^2$ によって微分断面積が得られる。それは

$$q(\theta)=\left(\frac{Zze^2}{2\mu v^2}\right)^2\frac{1}{\sin^4(\theta/2)} \tag{107}$$

であって，古典力学で得られる結果[Rutherford(ラザフォード)散乱公式とよばれる。その近似的な導出は(15)で与えられる]と完全に一致する。(107)を角度で積分すれば無限大になってしまうが，これは Coulomb 力が遠くまで到達する力であることに相当している。

2-6　同種粒子の散乱

同種の粒子たとえば二つの陽子は区別できるだろうか。同じ人間でも一人一人顔が違うように陽子もよく調べると一つずつ違った特徴をもっているのか，それともまったく区別できないものであろうか。この問題に関しては，多くの経験的事実と量子論との組み合わせで，同種素粒子は互いに区別できないという解答が出されている。ここでその議論を述べることはしないが，この結論が衝突現象にどういう影響を与えるかについて一例を示しておくことにしよう。

まず同種粒子の量子論によると，一つの粒子集団の中に二つかそれ以上の同種粒子があるとき，任意の二つの同種粒子を入れ替えたとき(位置はもちろん，スピンがあればそれも入れ替える。このようにしたとき，見た目には粒子集団は前とまったく同一であろう)全系の波動関数 Ψ はまったく変わらないか符号だけが変わる。問題にしている粒子が整数スピンをもつときは不変，半整数スピンのときは符号が変わるというものである。n 番目の粒子の，スピンを含めた座標を記号的に ξ_n と書くことにすると

$$\Psi(\xi_1, \xi_2, \cdots, \xi_i, \cdots, \xi_j, \cdots)$$
$$=(+\text{または}-)\Psi(\xi_1, \xi_2, \cdots, \xi_j, \cdots, \xi_i, \cdots)$$

とくに半整数スピンのときは符号が負なので，$\xi_i=\xi_j$ とすると $\Psi=0$ でなければならないことがわかる。つまり同一場所に同じスピン状態の同種粒子二つが同時にくることはないという**排他原理**を表わしている。

ここでは例として二つの He 原子同士の弾性散乱を考えよう。He 原子は原子核と二つの電子から成り，核は二つの陽子と二つの中性子から成る。これら素粒子はいずれも 1/2 単位のスピンをもつが，粒子の個数が偶数(6 個)あるため，二つの He 原子を入れかえるとき全系の波動関数には $(-1)^6=1$ がかかるだけで不変である。基底状態では He は角運動量も 0 で，結局原子全体をひとかたまりとしてみると He はスピン 0 の素粒子のようにふるまうものである。

原子間ポテンシャルについては次章で述べるが，二つの He 原子間のポテンシャルを $V(r)$ として，相対運動の波動方程式(59)を解くことが我々の課題である。一方の He を他方の He から見た相対位置ベクトルを $\boldsymbol{r}$ として，波動関数は原子の入れかえ，つまり $\boldsymbol{r}\to-\boldsymbol{r}$ に対して不変でなければならない。(60)の漸近形ではそれが満たされていない。そこでそれを対称化して

$$\psi \xrightarrow{r\to\infty} e^{ikz}+e^{-ikz}+\{f(k;\theta,\varphi)+f(k;\pi-\theta,\varphi+\pi)\}\frac{1}{r}e^{ikr} \tag{108}$$

としておく必要がある。一方の粒子の位置を指定すれば他方は重心の反対側のきまった場所にあるわけだから，異種粒子の散乱ではどちらか一方を指定すれば十分であった。しかし He の場合どちらがどちらかを区別できなくなるので両者を対等に扱い，二つの He が重心の両側から近づいてきたという形にしておく必要がある。それが(108)の右辺の第一，二項である。(62)に相当して散乱の微分断面積は

$$q(\theta,\varphi)\sin\theta d\theta d\varphi=|f(k;\theta,\varphi)+f(k;\pi-\theta,\varphi+\pi)|^2\sin\theta d\theta d\varphi \tag{109}$$

となるが，これも θ, φ 方向に(どちらかわからないが一方の) He が出てくる確率を表わす量であり，あらゆる方向で積分すれば原子二つ分の外向き流束が得られるはずである。つまりこの場合の断面積は衝突の頻度ではなくて，検出される粒子数で定義されている(異種粒子のときは，二粒子の一方を検出するなら，衝突の頻度でも検出された粒子数でもどちらの定義でも同じである)。このため，同種粒子に対する散乱断面積から気体の単位体積中の衝突頻度を求めるには，1 章の(30)に相当するものとして

$$(1/2)kn^2 \tag{110}$$

を用いなければならない。k は指定された型の衝突に対する速度定数で，(109)を積分して得られる断面積 σ を 1 章の(39)に代入して得られる量，また n は粒子の数密度である。

さて，もし衝突する二つの粒子が実は区別可能であるが，あまりにもよ

く似ているために我々がいまもっている検出器では区別できないのだとしたら，(109) ではなく

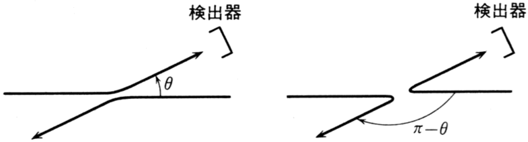
$$q(\theta,\varphi)\sin\theta d\theta d\varphi=\{|f(k;\theta,\varphi)|^2+|f(k;\pi-\theta,\varphi+\pi)|^2\}\sin\theta d\theta d\varphi$$

を用いなければならないであろう(2·5 図参照)。この式と (109) は明らかに異なっている。すなわち (109) は波として加えてから平方するので，単なる 2·5 図の 2 種の散乱確率の和でなく，それらの間の干渉を含んでいる。He 同士，α 粒子同士，陽子同士など同種粒子の散乱実験結果を説明するにはそのような干渉項の存在が必要で，これら同種粒子が本質的に区別不可能なものであることを示している。

基底状態にある He 原子同士の相互作用ポテンシャルは球対称なので **2–3** に述べた部分波の方法で断面積を計算することができるが，対称化 (108) に相当して散乱振幅(74)は

$$f(\theta)+f(\pi-\theta)=\frac{1}{ik}\sum_{l=\mathrm{even}}(2l+1)(e^{2i\eta_l}-1)P_l(\cos\theta)$$

となる。もちろん $P_l(\cos\overline{\pi-\theta})=(-1)^lP_l(\cos\theta)$ の性質によるものである。



2·5 図　同種または極めてよく似た二粒子の衝突

演 習 問 題 2.

1. 静止している質量 m_2 の粒子に，質量 m_1 の粒子が運動エネルギー E_1 で入射し衝突するとき，1 から 2 へのエネルギー移動 ΔE は

$$\Delta E\leq E_1\frac{4m_1m_2}{(m_1+m_2)^2}$$

のような上限をもつことを示せ。また $m_1>m_2$ である場合には，粒子 1 の散乱角 θ_1 は

$$\theta_1\leq\sin^{-1}\left(\frac{m_2}{m_1}\right)$$

の範囲にあることを示せ。

2. 陽子がゆっくりとある原子に近づくとする。原子の電気的分極率を α とするとき，遠方では両者の間に分極力とよばれるポテンシャル

$$-\frac{\alpha e^2}{2r^4}$$

が生じることを示し(r は陽子と原子核の間の距離)，この衝突現象を古典力学で扱う場合，衝突径数 b がある臨界値 b_c より大きいか小さいかで軌道の様子が著しく変わることを示せ。

3. 電荷がそれぞれ z_1e, z_2e である二つの粒子(換算質量 μ)が衝突するときの散乱微分断面積を古典力学で計算し，量子力学の結果(107)と一致することを確かめよ。

4. 1 eV のエネルギーをもつ自由電子と自由陽子それぞれの波長を求めよ。

5. 二つの電子をもってくると確率 1/4 でスピン一重項(二つの電子のスピンが逆向きで，スピン座標の交換に対し波動関数は反対称)，確率 3/4 でスピン三重項(スピン平行，スピンに関し波動関数は対称)になることがわかっている。この場合(109)に相当する散乱微分断面積の一般式を出し，$f(\theta)$ に 2-5 で示した Coulomb 散乱振幅を代入することにより電子・電子散乱の微分断面積の具体的な公式を求めよ。

3. 分子線の散乱

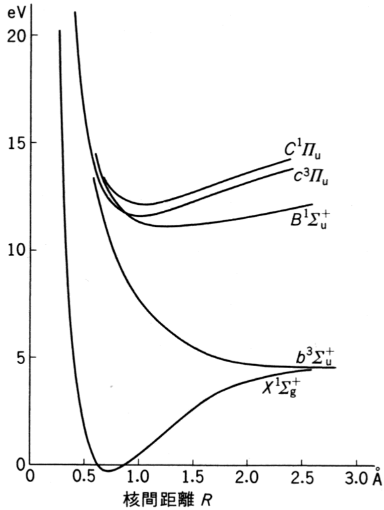
3-1 分子間力

圧力と体積の積が絶対温度に比例することを表わす理想気体の状態方程式は，容器の中の分子が相互には無関係にとびまわり壁と衝突して圧力を及ぼすとして理解できる。気体が低圧のとき，この関係式は比例係数(いわゆる気体定数)の値を含めてよく成り立つことが経験的に知られている。圧力が増してくると気体のふるまいは理想気体からはずれてくるが，そのはずれの程度は気体の種類によって違う。このような理想気体からのはずれは古来理論的研究の対象となってきたが，初期の研究者の一人に van der Waals(ファン・デル・ワールス)がいる。彼は遠方では分子の間に弱い引力が働くこと，分子同士はある程度以上重なり合えないこと(不可入性)を仮定して実際の気体の性質がかなりのところまで説明できることを示した。このことから，分子間で距離の大きいときに働く弱い引力を**van der Waals 力**とよぶ。多くの場合，この力のポテンシャルの主要部分は，分子間距離 R の 6 乗に反比例している。

一方，分子が大きさをもち，ある程度以上に近づけないということは，相互作用が近くでは斥力になっていることを意味している。分子はいくつかの原子核と電子とから成り立っているが，これらはきわめて小さい点のようなものであり，その間はすき間だらけである。それなのに二つの分子が互いにはいり込めないのは，接近により電子群のエネルギーがふえるためもある(逆にある程度へることもある)が，そのほかに原子核同士の接近による強い Coulomb 斥力が大きな要因となっている。

ポテンシャル曲線(面)　孤立原子では，その中の電子をどのような軌道(量子力学でいえば軌道関数)に入れるかに応じてとびとびの許されるエネ

ルギー準位がきまった。同様のことは二つ以上の原子から成る系でもいえる。ただし エネルギー準位は 核の相互位置(2原子系なら二つの原子核の間の距離すなわち 原子間距離)によって変わる。核の相互位置を連続的に変えていくと，許されるエネルギー準位も連続的に変わるので，多次元空間の中の多数のエネルギー曲面ができあがる。これは分子の相対運動をきめる際のポテンシャル・エネルギーになるので，ポテンシャル曲面ともよばれる。とくに2原子系なら，核間距離Rの関数として一群のポテンシャル曲線が描かれる。そのような例として二つの水素原子から成る系すなわち H_2 のポテンシャル曲線のいくつかを 3·1 図に示す。速い衝突では，衝突の途中で一つのポテンシャル曲線から他のポテンシャル曲線にとび移ることもあるが，低エネルギー衝突では一つの曲線にそって近づきまた遠ざかるのがふつうである。3·1 図では基底状態にある二つの水素原子が近づくとき，Xとbとよばれる二つの曲線に分かれているが(これについてはすぐあとで説明する)，化学的に飽和した分子や希ガス原子などが接近するときはポテンシャル曲線(または曲面)は一つしかないのがふつうである。このため分子間相互作用は二つの分子の相互位置によって一義的にきまる。これがふつうに分子間力とよんでいるものである。なお，原子でなく分子の衝突では，分子の向きによってもポテンシャル(系のエネルギー)の値が変わるので，衝突の際に分子を回転させようという力が働くことになる。また各分子内の核間距離によっても分子間力が変わるので，振動励起も起こりうることになる。しかし一方，分子線の散乱の実験結果を分析するときには，近似的にこのような非弾性散乱を無視し，また分子の向きで平均してしまって，分子の重心間の距離（いわゆる



3·1 図　H_2 分子のポテンシャル曲線

分子間距離)Rだけによってきまるポテンシャル$V(R)$というものを考え，それで議論を進めることが多い。

近距離での力 さて，3·1 図についてもう少し説明を加えておこう。水素原子にはそれぞれ一つずつ電子があるが，接近する二つの原子の電子のスピンが一重項状態(スピン逆平行)にある場合には図のX曲線にそって進み，三重項状態(スピン平行)ならb曲線にそって近づくのである。一重項状態の方がエネルギーが低くなることは $R\to 0$ の極限を考えてみると理解しやすい。この極限で二つの原子核は電荷が2単位の一つの核になるが，これは He 原子にほかならない。基底状態の He 原子から二つの電子を引き離すに要するエネルギーすなわち電子の結合エネルギーはおよそ 79.0 eV である(電子を一つだけ取り除くのに 24.6 eV，二つめの電子を取り除くのに 54.4 eV を要する)。これに反し二つの水素原子から電子を取り除くには H 原子の電離エネルギーの2倍すなわち 27.2 eV で十分である。このため He 原子における電子系のエネルギーは H+H におけるより 50 eV 以上も低くなっていることがわかる。He の基底状態は 1s 軌道関数に二つの電子が逆平行スピンではいっている状態であるので，二つの H 原子の電子が一重項なら，この He の状態に向って電子系のエネルギーは急に低下する。しかしRが少しへると二つの核の間の斥力が強まってくるので全系のエネルギーは急上昇し，3·1 図に見るように 4.7 eV ほどの深さの谷ができるにすぎない。それにしてもこの谷ができたおかげで H_2 という安定な分子が生じうるのである。一般に原子や分子の中では各軌道関数に二つずつスピン逆平行の電子がはいっているのがふつうであるが，このような対を作っていないいわゆる不対電子を一つずつもつ原子や分子が二つ，それらの電子のスピンを逆平行にして接近するとき，H_2 のX状態のように安定な**化学結合**が作られることが多い。

ところで三重項の方はどうであろうか。ここでもう一度 $R\to 0$ の極限の He 原子を考えてみる。ここでは三重項状態はすべて基底状態よりも 19 eV 以上高いエネルギーをもっている(1·5 図参照)。それは，エネルギーの低い 1s 軌道関数には同じ向きのスピンをもつ電子が二つ同時にはいれないという Pauli(パウリ)の排他原理によって，いやおうなしに 2s または 2p 軌道関数という高いエネルギー状態に一方の電子がいかなければならないためである。このように $R\to 0$ で一重項よりもはるかに高いエネルギー値に近づくので，核の間の斥力に打ち勝ってポテンシャルの谷を作

りだすことができず，全系のエネルギーは3·1図のb曲線のようになり，強い斥力がどのRの値でも作用していることになる。

前に述べたように化学的に飽和した(したがって不対電子をもたない)分子や希ガス原子が接近するときはポテンシャル曲線(または曲面)は一つにきまってしまう。たとえば二つのHe原子が接近するとき，$R\to 0$の極限のBe原子を考えると，4個の電子のうち二つはBeの1s軌道関数にはいり込むためエネルギーは著しく低下するが，残りの二つはエネルギーの高い軌道関数にはいり込まなければならないため，電子系全体としてのエネルギーの下りは核同士の斥力に打ち勝つほどに強くなれずに，全系としては終始斥力となっている。

遠距離での力—van der Waals 力 以上はいずれも比較的近距離での分子間力の性質の話である。近距離というのは，もう少し具体的にいえば，両分子の電子雲がふれ合うくらいの距離ということである。Rが増すと電子雲の重なりは指数関数的に小さくなり，以上述べてきた力もまた急速に小さくなる。そのようなところから先でみられるのが本章のはじめに述べたvan der Waals力である。原子·分子がイオンである場合や電気的双極子をもつ場合なら遠くに離れていても相互作用があって不思議でないが，そうでない場合，たとえば二つのHe原子の場合でも十分Rが大きいところで弱いながら引力になっている。この引力の性格についてごく簡単に説明しておくことにしよう。ただし以下の記述は厳密な表現ではないことを断わっておく。Heのように球対称のものでも各瞬間にはその中の電子はどこかある場所にあるので瞬間的な電気的双極子ができている。ただその向きや大きさが急速に変わり，平均して双極子モーメントが0であるように見えているだけである。このように二つの原子または分子が各瞬間に双極子を形成しているのでそれらの間に相互作用が生ずる。もし両方の双極子が無関係に向きを変えるなら平均してその間の作用も0になってしまうが，いくらかでも歩調をそろえて向きを変えることができれば平均しても0にならない部分が残る。van der Waals力はそのようにして生じた弱い引力で，すでに述べたようにそのポテンシャルはR^{-6}に比例している。これを摂動論の言葉で説明すると以下のようになる。二つの双極子の間の相互作用は向きにもよるが，Rの関数としてはR^{-3}に比例する。まず基底状態にある2原子系の波動関数を用い平均すると(一次摂動論に相当)結果は0になる。さらに二次摂動論に進むと0でない結果が現われ，

$(R^{-3})^2 = R^{-6}$ に比例する引力が得られるのである(付録C参照)。

この引力は3·1図の H_2(X 状態)に見られる引力とはくらべものにならないくらいに弱いものである。そのため，この引力と，もっと近いところでの斥力とのかねあいでできるポテンシャルの谷の深さは，He-He 間で 10^{-3} eV の程度，その他の例でもせいぜい 10^{-2} eV 程度にすぎない。

経験的ポテンシャル 気体の性質を論ずるとき，しばしば分子間力ポテンシャルを分子の向きで平均したものを（$R\to\infty$ での系のエネルギーを基準にえらび）

$$V(R) = \frac{A}{R^n} - \frac{B}{R^m} \qquad (A>0,\ B>0,\ n>m>0) \qquad (1)$$

の形におき，A, B, n, m を経験的に決定する方法が用いられる。これをLennard-Jones(レナード・ジョーンズ)の(n, m)型ポテンシャルとよぶ。第一，二項はそれぞれ近距離でだけ作用する斥力と，遠くまで作用する引力とを表わしている。とくによく用いられるのは $n=12$, $m=6$ というとり方であって，この場合

$$V(R) = \epsilon\left\{\left(\frac{a}{R}\right)^{12} - 2\left(\frac{a}{R}\right)^6\right\} \qquad (2\,\mathrm{a})$$

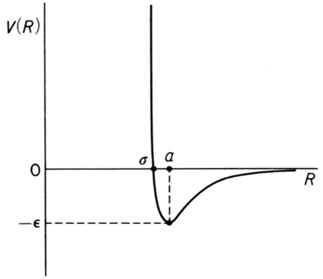
または

$$V(R) = 4\epsilon\left\{\left(\frac{\sigma}{R}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R}\right)^6\right\}, \qquad \sigma = \frac{a}{2^{1/6}} \qquad (2\,\mathrm{b})$$

と書くと，ϵ がポテンシャルの谷の深さを表わすことになる(3·2図参照)。同種粒子間のポテンシャルのパラメター ϵ, σ を，ビリヤル係数(virial coefficients, 気体の状態方程式が理想気体からはずれる程度を表わす量)等の測定値に合わせてきめた例を表3·1に示す。

表 3·1 Lennard-Jones(12,6)ポテンシャル(同種粒子間)の例

	ϵ(10^{-3} eV)	σ(Å)
He	0.93	2.57
Ne	3.08	2.75
Ar	10.3	3.41
Kr	14.9	3.59
Xe	14.0	4.31
H_2	3.16	2.96
N_2	4.10	3.85
CH_4	12.8	3.81

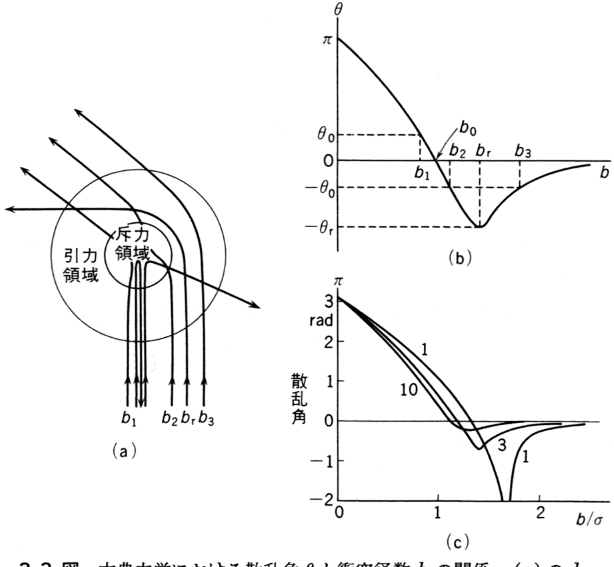


3·2 図 Lennard-Jones(12, 6) ポテンシャル

(2)で第二項が R^{-6} に比例しているのはすでに述べた van der Waals 力を考えてのことであるが，第一項の斥力を R^{-12} に比例するとしているのには特別の根拠はない。この項はむしろ指数関数にした方がよいという考えもあり，そのような(exp, 6)型ポテンシャルを用いて実験結果を分析する人も多い。

3-2 分子の弾性散乱†

古典力学による散乱 分子間ポテンシャルが近距離で斥力，その外で引力になっているため，古典力学で考えたときの相対運動の軌道は3·3図(a)に示すように衝突径数 b によってさまざまな型のものができる。2 章の(8)の公式によって散乱角 θ を求めると，たとえば3·3図(b)のような図が



3·3 図 古典力学における散乱角 θ と衝突径数 b の関係。(a)の b_1, b_2 等は(b)での同じ文字に対応する軌道。(c)は Lennard-Jones(12, 6)型ポテンシャルに対する計算値で，曲線のそばの数字は入射エネルギーをポテンシャルの極小の深さ ϵ で割ったもの。σ はポテンシャルの零点。(Bernstein and Muckerman, 1967)

† 本節では分子をその向きについて平均して球対称とみなし，また非弾性散乱の確率は小さいとして無視することにする。

得られるであろう。この場合，ある指定された小さい角度 θ_0 より大きく散乱される全断面積は

$$\sigma(\theta>\theta_0)=\pi b_1^2(\theta_0)+\pi\{b_3^2(\theta_0)-b_2^2(\theta_0)\} \qquad (3)$$

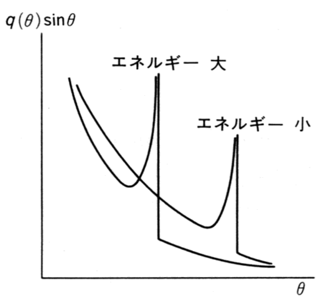
によって計算され，また微分断面積は 2 章の(10)すなわち

$$2\pi b db=2\pi q(\theta)\sin\theta d\theta$$

によって求められる。

ここで興味あるのは $b=b_r$ [3·3 図(b)参照]のときである。この場合のように衝突径数 b が有限なところで $d\theta/db=0$ となると，上式から $q(\theta)\sin\theta$ が無限大になる。$d\theta/db=0$ というのは，衝突径数が少し違うものもみな同じ θ の方向に集中的に散乱されることを意味し，ちょうど空中の水滴で光線が特定方向に強く屈折散乱されてにじ(虹)ができるのに似ているところから，この種の散乱を**にじ散乱**(rainbow scattering)とよぶ。3·3 図(c)のように $d\theta/db=0$ となる θ の値は衝突のエネルギーで変わり，微分断面積はおよそ 3·4 図のようになるであろう。

同様に，有限な b，有限な $d\theta/db$ で $\sin\theta=0$ となると $q(\theta)$ が無限大となる。これを**グローリ**(glory)とよぶ†。山頂で夜明けを迎えた人が太陽を背にして立つとき，もし前方に雲か濃い霧があれば自分の影がそこにうつり，頭の影の周辺がとくに輝いて見える。これは $\theta=\pi$ に相当するグローリである。グローリは $\theta=0$ か π の付近に限られるので観測しにくく，$\sin\theta=0$ という幾何学的条件できまるのでそれを観測したとしても直接分子間力についての知識が得られるわけではない。しかし $\theta=0$ 方向のグローリ散乱は b の大きいところからくる $\theta\simeq0$ の散乱波と干渉して，標的の背後に作られる陰影の大きさに著しい影響を与え，全散乱断面積に(あとで述べるように)振動的変化を生じさせる。



3·4 図　古典力学におけるにじ散乱

3·3 図(b)を見ると，有限な散乱角 θ_0 に対して古典的衝突径数は一般に b_1，b_2，b_3 の三つがある。量子力学においてはこれら三つの b に相当する三つの角運動量 l の値付近の波が θ_0 方向に強く散乱され，これらの間に干渉が起こる。このため微分断面

† 後光という訳も考えられるが，ここでは英語名のままグローリとしておく。

積は一般に3·4図のように単調なものでなく，はげしく振動することになり，それをならしたものが古典的な断面積に近くなる(しかし量子力学ではにじ散乱の場所でも $q(\theta)$ が無限大になることはない)。ここで注意したいのは散乱角が θ_r より大きいときである。3·3 図(b)からわかるようにこの場合古典散乱に寄与する b は一つしかない。このことに相当して量子力学の計算結果も θ_r をこえるところで振動がなくなり，なめらかな曲線に近づく。ただし衝突速度が十分小さくなると，θ_r はどんどん大きくなり，いつも複数の部分波間の干渉が起こるようになる。

量子力学による散乱 古典力学は平均としてはかなりよい近似になるがその適用範囲には十分に注意しなければならない。とくに(3)で $\theta_0\to 0$ とすると $\sigma(\theta>\theta_0)$ は限りなく大きくなる。これは分子間力が(小さくなるとはいえ)無限に遠くまで到達しているからである。ところが量子力学では断面積が有限になる(Coulomb 力だけは別である)。そこで量子力学での断面積［2 章の(75)］の大きさを見積もってみることにしよう。すなわち

$$\sigma=\frac{4\pi}{k^2}\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)\sin^2\eta_l$$

原子分子など重い粒子同士の散乱では多数の部分波がこれに寄与する。すでに述べたように，古典力学における角運動量と量子力学における角運動量の対応から，軌道運動の量子数 l と古典力学における衝突径数 b との間には $l\simeq kb$ の関係がある。表 3·1 により，b が 3～4 Å 以内では顕著な分子散乱が起こることが期待できる。一方，たとえば Ar–Ar の衝突を例にとれば，室温での平均相対運動のエネルギーに相当する k は 20 Å^{-1} くらいに達する。したがって Ar–Ar の場合少なくとも l が 70 前後までは強く散乱され，もっと大きな l でもまだかなりの散乱が起こり，位相のずれ η_l も π を著しくこえるものと期待できる。このようにたくさんの l が上記の公式の和に寄与するので，位相が random であるという近似(**random phase approximation**，以下 **rph** と略す)がかなりよく成り立つであろうと思われる。

一方 l が十分大きなところでは η_l が小さくなるので，WKB 近似で η_l が小さいとしたときの公式が使えるであろう。l の大きなところは遠い衝突なので，そこでは分子間力ポテンシャルは $-1/R^6$ に比例するのがふつうであるが(3–1)，ここではもう少し一般的に

$$V(R)=-C/R^s \qquad (4)$$

の形である場合を考えよう。R の大きいところがきくので $V(R)$ は小さい。そこで WKB 近似の公式 2 章の(91)で $U(R)=(2\mu/\hbar^2)V(R)$ を小さいとして近似計算しようというのである†。この場合，同式の二つの積分の下限はほとんど同じになるから，U につき展開すれば 2 章の(12)を出したときと同型の積分が出てきて

$$\eta_l \simeq -\frac{1}{2}\int_{R_0}^{\infty}\frac{U(R)dR}{\sqrt{k^2-\dfrac{\left(l+\frac{1}{2}\right)^2}{R^2}}}$$

$$=\frac{\pi^{1/2}\Gamma\left(\dfrac{s-1}{2}\right)\mu Ck^{s-2}}{2\Gamma\left(\dfrac{s}{2}\right)\hbar^2\left(l+\dfrac{1}{2}\right)^{s-1}} \tag{5 a}$$

$$\simeq\frac{a}{l^{s-1}},\qquad a=\frac{\pi^{1/2}\Gamma\left(\dfrac{s-1}{2}\right)\mu Ck^{s-2}}{2\Gamma\left(\dfrac{s}{2}\right)\hbar^2} \tag{5 b}$$

が得られる。

そこで 2 章の(75)を二つの部分に分け，$\sigma_<$ と $\sigma_>$ とする。前者は $0\leq l\leq L$ からの寄与で，ここでは位相のずれが大きく rph の扱いができるとする。すなわち $\sin^2\eta_l$ は平均して 1/2 とおく。他方 $\sigma_>$ では η_l が小さいとして(5 b)を用いる。L としては，たとえば $|\eta_l|$ が 1/2 となるような一番大きい l を用いることにする。すると(4)のポテンシャルに対して

$$|\eta_L|=\frac{|a|}{L^{s-1}}=\frac{1}{2}$$

$$L=(2|a|)^{1/(s-1)}=\left\{\frac{2\mu Ck^{s-2}}{\hbar^2}\cdot\frac{\pi^{1/2}\Gamma\left(\dfrac{s-1}{2}\right)}{2\Gamma(s/2)}\right\}^{1/(s-1)} \tag{6}$$

そこで

$$\sigma=\sigma_<+\sigma_>$$

$$\sigma_<\simeq\frac{8\pi}{k^2}\sum_{l=0}^{L}\left(l+\frac{1}{2}\right)\cdot\frac{1}{2}\simeq\frac{2\pi L^2}{k^2}$$

$$\sigma_>\simeq\frac{8\pi}{k^2}\int_L^{\infty}dl\left(l+\frac{1}{2}\right)\sin^2\eta_l\simeq\frac{8\pi}{k^2}\int_L^{\infty}dl\cdot l\cdot\eta_l{}^2\simeq\frac{8\pi a^2}{k^2}\int_L^{\infty}\frac{dl}{l^{2s-3}}$$

この積分は $s>2$ で収束し，

$$\sigma_>\simeq\frac{4\pi}{k^2}\frac{a^2}{s-2}L^{4-2s}=\frac{\pi}{s-2}\frac{L^2}{k^2}$$

---

† 本章では粒子間距離を r でなく R としている。

となる。最後の等号で(6)を用いた。この結果からみて，$s>2$ すなわちポテンシャルが遠方で $1/r^2$ より速く 0 になるときは σ が有限になることがわかる。さらに，$\sigma_<:\sigma_>=(2s-4):1$ で，$s=6$ では断面積への寄与は大部分 $\sigma_<$ からくることがわかる。a の定義(5 b)を用いると

$$\sigma=\sigma_<+\sigma_>=\frac{\pi}{k^2}L^2\frac{2s-3}{s-2}=\pi\left(\frac{2s-3}{s-2}\right)\frac{(2a)^{2/(s-1)}}{k^2}$$

$$=p_{\mathrm{MM}}^{(s)}\left\{\frac{C}{\hbar v}\right\}^{2/(s-1)} \tag{7 a}$$

$$p_{\mathrm{MM}}^{(s)}=\pi\left(\frac{2s-3}{2s-2}\right)\left\{\frac{\pi^{1/2}\Gamma\left(\dfrac{s-1}{2}\right)}{\Gamma(s/2)}\right\}^{2/(s-1)} \tag{7 b}$$

となる。これは 1934 年に Massey(マッセイ)と Mohr(モア)が求めた式なので MM という添字をつけた。もう少し正確には，すべての l で WKB 近似の η_l を用い(rph の扱いにせずに)和を積分にして計算することができる。それには数学公式

$$\int_0^\infty\frac{\sin\beta x}{x^\alpha}dx=\frac{\pi\beta^{\alpha-1}}{2\Gamma(\alpha)\sin(\alpha\pi/2)}\qquad(0<\alpha<2,\ \beta>0) \tag{8}$$

を用いる。σ の式［2 章の(75)］の中の和を積分にしたものをまずつぎのように変形する。

$$2J_1\equiv2\int_0^\infty dl\,l\sin^2\eta_l=\int_0^\infty dl\frac{dl^2}{dl}\sin^2\eta_l$$

$$=l^2\sin^2\eta_l\Big|_{l=0}^{\infty}-\int_0^\infty dl\,l^2\sin2\eta_l\cdot\frac{d\eta_l}{dl}$$

第一項は 0 となる。第二項で(5 a)を用い l から η_l へ変数変換をすると

$$l^2\simeq\left(\frac{a}{\eta_l}\right)^{2/(s-1)}$$

であるから

$$2J_1\simeq\int_0^\infty d\eta_l\left(\frac{a}{\eta_l}\right)^{2/(s-1)}\sin2\eta_l$$

ここで(8)を用い

$$=\frac{2\pi a^{2/(s-1)}}{2^{(3s-5)/(s-1)}\sin\left(\dfrac{\pi}{s-1}\right)\Gamma\left(\dfrac{2}{s-1}\right)} \tag{9}$$

が得られる。したがって

$$\sigma\simeq\frac{8\pi}{k^2}\int_0^\infty dl\,l\sin^2\eta_l=\frac{8\pi}{k^2}J_1=p_{\mathrm{LL}}^{(s)}\left(\frac{C}{\hbar v}\right)^{2/(s-1)} \tag{10 a}$$

ただし

$$p_{\mathrm{LL}}^{(s)} \equiv \frac{\pi^2}{\sin\left(\frac{\pi}{s-1}\right)\Gamma\left(\frac{2}{s-1}\right)}\left\{\frac{\pi^{1/2}\Gamma\left(\frac{s-1}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{s}{2}\right)}\right\}^{2/(s-1)} \tag{10 b}$$

である。これは Landau と Lifshitz の量子力学の教科書に出ているやり方なので LL という添字をつけた。(7 b) と (10 b) を比較したのが表 3・2 である。

(10 b) を用いるなら，ポテンシャルが $-C/R^6$ の形であるときは

$$\sigma \simeq 8.083\left(\frac{C}{\hbar v}\right)^{2/5} \tag{11}$$

となる。

表 3・2

$s=$	4	6	7	8	12
$p_{\mathrm{MM}}^{(s)}=$	10.613	7.547	7.062	6.771	6.296
$p_{\mathrm{LL}}^{(s)}=$	11.373	8.083	7.529	7.185	6.584

小角度散乱 ここで角分布に目を転じてみよう。まず散乱振幅の公式 [2 章の(76)] から，単位立体角あたりの微分断面積は

$$\begin{aligned} q(\theta) &= |f(\theta)|^2 \\ &= \frac{1}{k^2}\left[\left\{\frac{1}{2}\sum_l (2l+1)\sin 2\eta_l \cdot P_l(\cos\theta)\right\}^2\right. \\ &\quad \left. + \left\{\sum_l (2l+1)\sin^2\eta_l \cdot P_l(\cos\theta)\right\}^2\right] \end{aligned} \tag{12}$$

である。ここで再び rph の扱いをするなら，第一の { } は第二の { }^{2} にくらべて無視できる。もしこの近似で $\theta \to 0$ のところを考えるなら

$$q(0)_{\mathrm{rph}} = \frac{1}{k^2}\left\{\sum_l (2l+1)\sin^2\eta_l\right\}^2 = \left(\frac{k\sigma}{4\pi}\right)^2 \tag{13}$$

となる。ここで再び 2 章の(75) を用いた。

つぎに θ が小さいながらも有限な場合の角分布を調べよう。それには位相のずれ η_l が具体的にわかっていないといけない。高いエネルギーでの衝突を考えないことにすれば，小角度散乱に主として寄与するのは l の大きなところ，つまり遠い衝突である。そこで再び(4)の漸近形を用いることにして，それに対する位相のずれ(5 a)を使うことにする。一方(12)で，$P_l(\cos\theta)$ に対して θ の小さいところでの近似式

$$P_l(\cos\theta) \simeq 1 - \frac{l^2\theta^2}{4} \qquad (\theta \ll 1,\ l \gg 1)$$

を用いると

$$q(\theta)\simeq\frac{4}{k^2}\left\{\frac{1}{4}\left(J_3-\frac{\theta^2}{4}J_4\right)^2+\left(J_1-\frac{\theta^2}{4}J_2\right)^2\right\} \tag{14}$$

が得られる。ただし J_1 はすでに(9)で求めたものと同じであり，そのほかは

$$J_2\equiv\int_0^\infty dl\,l^3\sin^2\eta_l,\qquad J_3\equiv\int_0^\infty dl\,l\sin 2\eta_l$$

$$J_4\equiv\int_0^\infty dl\,l^3\sin 2\eta_l$$

である。ここへ位相のずれの近似式(5 a)を入れ，J_1 を求めたと同じようなやり方で積分の値を概算する。その結果(14)は θ^4 の項を無視して

$$\begin{aligned}q(\theta)&\simeq\frac{4}{k^2}J_1^2\left\{\left(1-\frac{\theta^2}{4}\frac{J_2}{J_1}\right)^2+\frac{1}{4}\left(\frac{J_3}{J_1}\right)^2\left(1-\frac{\theta^2}{4}\frac{J_4}{J_3}\right)^2\right\}\\&\simeq\left(\frac{k\sigma}{4\pi}\right)^2\left\{1+\tan^2\left(\frac{\pi}{s-1}\right)\right\}\cdot\left\{1-\frac{1}{2}f(s)\frac{k^2\sigma\theta^2}{8\pi}\right\}\end{aligned} \tag{15}$$

となる†。ここで

$$f(s)\equiv\frac{1}{\pi}\tan\left(\frac{2\pi}{s-1}\right)\cdot\frac{\left\{\Gamma\left(\frac{2}{s-1}\right)\right\}^2}{\Gamma\left(\frac{4}{s-1}\right)}$$

であり，また(10 a)によって J_1 を σ でおきかえた。(15)で $\theta=0$ とおくと

$$\frac{q(0)}{q(0)_{\rm rph}}\simeq 1+\tan^2\left(\frac{\pi}{s-1}\right) \tag{16}$$

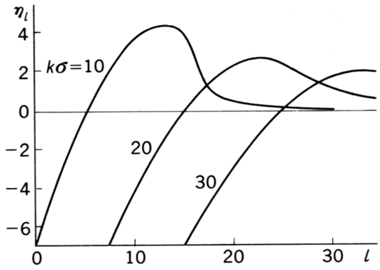
となり，これで random phase の近似(13)の誤差が算定される。$s=6$ ではこの補正因子は約 1.5 に達する。s が小さいほど誤差が大きい。これは $\theta=0$ には l が大きく η_l がそれほど大きくないところがかなりの寄与を示し，そこでは $\sin 2\eta_l$ の符号が l とともに急激に変わることが期待できず random phase の近似がよくないことを示すのだと解釈される。s が小さいほど力が遠くまで到達し，η_l が小さいけれども無視できないという l の範囲が拡大するので，それだけ誤差が大きくなるのである。

すでに示したように，量子力学では分子散乱の全断面積 σ は有限になる。そのため(15)からわかるように $q(\theta)$ は $\theta=0$ で有限となる。これが古典論との大きな違いの一つになっている。

ここでもう一度古典的な散乱角を示す 3・3 図(b)を見よう。ここで $\theta\simeq 0$ に寄与するのは b のきわめて大きいところのほかに $b\simeq b_0$ がある。後者は

† 演習問題 3. の 3. 参照。

前にも述べたように古典的 $q(\theta)$ が1次の極をもつところでグローリとよばれる微分断面積増大現象を伴う。再び古典力学と量子力学の関係式2章の(97)，(98)に注意すれば，$\theta\simeq 0$ には $d\eta_l/dl\simeq 0$ となる l のあたりが主として寄与するはずである。3·2 図のように引力部分をもつ分子間ポテンシャルに対する位相のずれ η_l は l の大きなところ(遠方ですれちがう衝突に対応)ではもっぱら引力の影響を受けるので正となり，l の小さなところでは引力の作用圏も通過はするが近距離での強い斥力の影響を受けるので負となる。そのありさまを示す一例を3·5図に掲げる。このように η_l が極大をもつ場合には，その付近が $\theta\simeq 0$ の散乱に寄与する。これと l の大きいところ(b の大きいところに相当)の寄与とが干渉する。グローリ領域の部分波だけに限っても，エネルギーを変えるにつれて $d\eta_l/dl\simeq 0$ となる η_l の値が変化し，それが $\pi/2$ の整数倍をこえるたびにこの領域からの寄与が大きくなったり小さくなったりする。このようにして，$\theta=0$ での微分断面積 $q(0)$ は random phase としたときの値の前後でエネルギーとともに振動する。同じ原因で全衝突断面積 σ にも影響が現われる。すなわち，個々の η_l はエネルギーとともに目立った変化をし，2 章の(75)の $\sin^2\eta_l$ も変わるが，たくさんの部分波が寄与しているおかげでならされ，σ はエネルギーの関数としてほぼなめらかに変わるようにみえる。その中で $d\eta_l/dl\simeq 0$ となる l の領域ではたくさんの部分波の η_l が接近した値をもっているので，この領域の $\sin^2\eta_l$ は一斉に大きくなったり小さくなったりし，σ に目立った変動を与えうることになる。このため，次節で示す



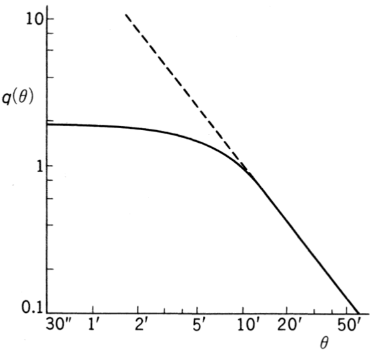
3·5 図　分子衝突における位相のずれの例(ポテンシャルとして(2b)を仮定し，系の換算質量 μ と衝突時の波数 k を $2\mu\epsilon\sigma^2/\hbar^2=125$，$k\sigma=10$，20，30 としたときの値)(Bernstein，1960)

例で見られるように，観測された分子線の全衝突断面積は，van der Waals 力だけを考えて導いた(7)，(10 a)のようになめらかでなく，エネルギーとともに振動する。これを理論的に説明するには，近距離の斥力を考慮に入れ，η_l の極大が現われるような取り扱いにしなければならない。ただ，衝突する2粒子の換算質量の大きさや分子線速度のそろえ方のあらさなどによっては，振動がよく認められないこともある。

にじ散乱についてもひと言つけ加えておこう。散乱角 θ と $d\eta_l/dl$ の間には2章の(97)の関係があったから，にじ散乱には $d^2\eta_l/dl^2=0$ となるあたりの部分波が主として寄与することがわかる。すでに注意したように，量子力学の計算によればにじ散乱の微分断面積は3·4図(古典論)のように無限大のピークは持たずなめらかな曲線となる。次節で具体例を示す。

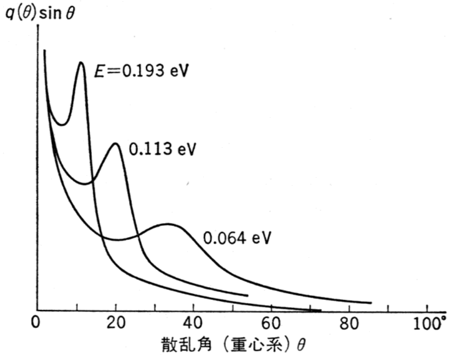
3-3 分子線散乱実験の解釈

散乱角分布 ここでは分子線散乱断面積のふるまいを，実測値の曲線や説明図によって示し，そのおもな特徴が前節までの理論でどう解釈されるかについて簡単に述べることにしよう。まず散乱の角分布からみていくことにする。3·6図は角度がきわめて小さいところでは散乱強度が一定値に近づくこと，角度が少し増すと R^{-6} に比例するポテンシャルによる古典力学的散乱から期待される角度依存性を示すことを明らかにしてくれるよい実例である。通常 1〜10° あたりでは古典力学が比較的よく成り立ち，$q(\theta)\propto\theta^{-7/3}$ であり，2章の(14)によって遠距離ポテンシャルが R^{-6} に比例することを示してくれる。角度がもっと小さなところでは古典力学の微分断面積が限りなく増していくのに反し，量子力学では一定値に近づく。このことについてはすでに前節で述べた[(15)参照]。



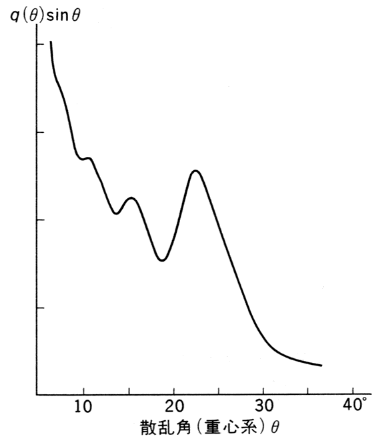
3·6 図 実験室系での小角度散乱(K を Ar に当てた場合。相対値。破線は古典力学から期待される角分布)(Helbing and Pauly, 1964)

つぎに分子散乱の特徴の一つであるにじ散乱の実例を3·7図に示す。衝突エネルギーが増すとともににじ散乱のピークの位置が散乱角の小さい方へ移っていくことは古典力学の結論(3·4 図)と合致している。しかしよく調べてみるとピークの位置は古典論の予言するところとぴったり合ってはいない。実際のピークは古典論でのにじ散乱よりも小さめの角度で起こることが量子力学の計算からわかっている。ただしエネルギーが高いほど，また換算質量が大きいほど古典論の位置からのはずれが小さい。3·3 図(c)からわかるように，にじ散乱の起こる角度 θ_r は E/ϵ によって著しく変わるから，θ_r を測定しポテンシャルをたとえば Lennard-Jones(12, 6)型で近似できるものと仮定すると，その谷の深さ ϵ は相当正確に決定できる。なお，現在では測定精度が高まり，非常に正確な断面積が実験的に求められるようになったので，関数型を限定せず，実測値を最もよく再現するポテンシャルの形を数値的に推定できるようになってきている。



3·7 図　にじ散乱の例(K–HBr 系)(Beck, 1962)

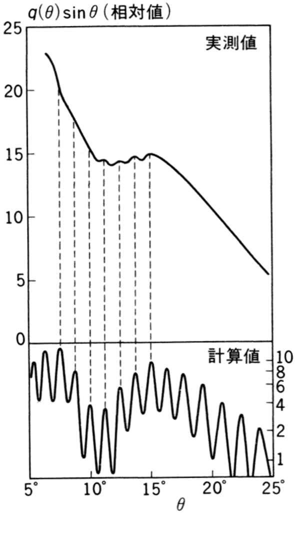
さてにじ散乱のピークよりも小さな散乱角のところをよく調べると3·8図のように波打って見える。これを理解するためにもう一度 3·3 図(a)，(b) を利用しよう。同じ散乱方向には通常三つの衝突径数 b_1，b_2，b_3 の



3·8 図　Na–Hg 系の散乱角分布。顕著なピークがにじ散乱。（相対速度 1476 m/sec)(Hundhausen and Pauly, 1964)

軌道が出ていく。量子力学ではこれらの古典的軌道にほぼそって波が進み，出ていく波の間で行路差に応じた干渉が起こる。このうち b_1 は散乱角の符号が逆であるから，b_2, b_3 からきたものと同じ方向に出ていくためには $-b_1$ (散乱中心の裏側を通ること)をねらって入射しなければならない。このため b_2, b_3 の軌道とは著しくかけ離れており，干渉縞は間隔が狭くなって観測しにくい。これに反し b_2, b_3 を通ってきた二つの波は粗い干渉縞を作り実測されやすい。3·8 図の振動もそのようにしてできたもので，しばしば **supernumerary rainbow** [余分(番外)のにじ] とよばれる。

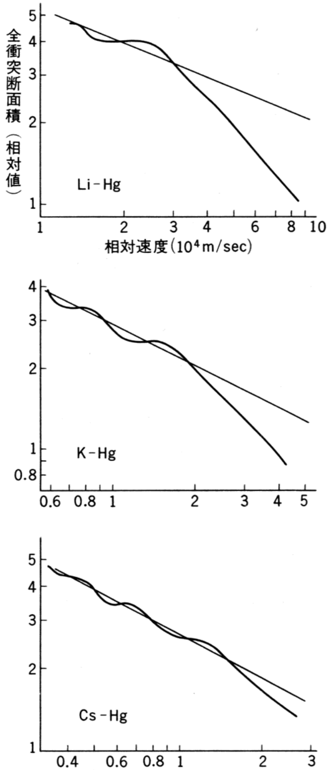
さて 2-4 や 3-2 での議論はいわゆる半古典論であった。それはどういうことかといえば，散乱波の中にきわめて多数の部分波が含まれ，それらの位相がかなりまちまちであるために，古典力学での軌道にそったところ以外を通ってきた波は干渉によりほぼ打ち消し合ってしまうという考え方である。しかし厳密に量子力学による計算をすれば，微分断面積は角度とともにはげしく振動してみえるであろう。いままで論じてきたのはそれをならした曲線についてであった。実際の実験では，分子線の速度や散乱角を高い精度で分解することが困難であるために，実測値はほぼ半古典論で説明がつくものであった。しかし精度を上げた実験たとえば 3·9 図の例で



3·9 図 Na–Xe 系の散乱角分布 [相対速度 780 m/sec. 計算値は Lennard-Jones(8,6) ポテンシャルでパラメターを適当にえらんだものを用いて出した](Hundhausen and Pauly, 1965)

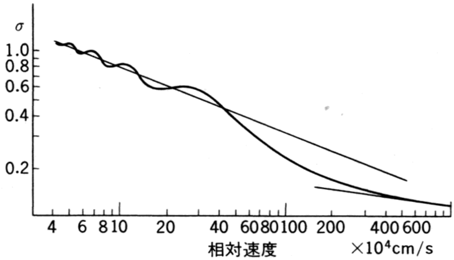
は，大きな $q(\theta)$ のうねりに重なって小さな振動が認められる。この場合，適当なポテンシャルを仮定して量子力学的な計算をしてやると3·9図の下のようになり，実測された小さいピークの位置をよく再現することができる。

全衝突断面積　つぎに角度で積分した全断面積 σ の例をみることにしよう。3·10図はアルカリ原子と水銀との衝突断面積が衝突速度とともに変わる様子を示している。振動している曲線が実測値で，それをならした直線が比較のために示されている。換算質量が大きくなるにつれて振動

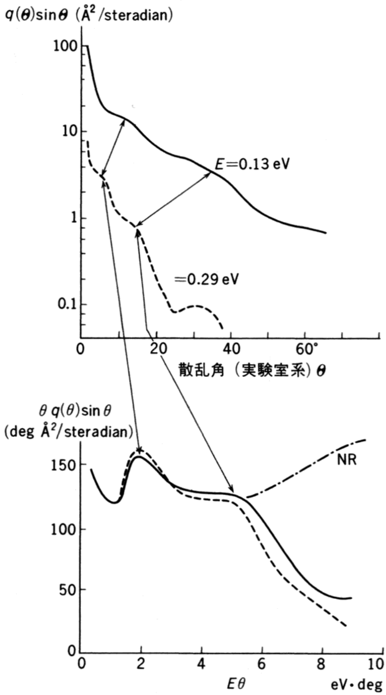


3·10 図　全衝突断面積に見られるグローリ効果。振動する曲線が実測値。（Neumann and Pauly, 1970）

が多くなり，直線からのはずれが小さくなることがわかる。この振動は 3–2 の終わりの部分で述べたグローリに関連した現象である。それをならしたものは(11)のように$v^{-2/5}$に比例することが予想される。3·10 図の直線が厳密にこの速度依存を示していないのは，実験の精度とくにごく小さい角度の散乱を散乱として識別できないことによるものである。ところで速度が大きくなると実測値は平均の直線から大きくはずれてしまう。このあとさらに速度が増したらどうなるかを理論計算で示した例が 3·11 図である。これで見ると，高速度での σ は log–log の図の上で低速度とは別の直線に近づくことがわかる。その傾きは散乱に寄与するポテンシャルが主として R^{-12} に比例することを示している。実際この計算例では Lennard-Jones(12, 6)型のポテンシャルを用いているので，近距離で強く作用する斥力が支配していることになる。入射エネルギーが大きくなると弱い引力による散乱はあまり顕著でなくなり，ご



3·11 図　K–Kr 系の散乱断面積の速度変化(計算値)(Pauly and Toennies, 1965)



3·12 図　CH_3I によるK原子線の散乱微分断面積(Greene and Ross, 1968)

く近いところを通る衝突だけが目に見えた散乱を引き起こすのである。

3-1 において述べたように遠方で作用する引力のポテンシャルが R^{-6} に比例するのは根拠のあることだが，近くでの斥力ポテンシャルが R^{-s} に比例するとしたとき $s=12$ が一番よいというわけではない。3·11 図の高エネルギー部分に相当する速度範囲で実際に σ を測定すれば，その速度依存性から逆に s をきめることができる。たとえば 1 keV くらいの Ar の原子線を Ar 気体に当てたときの散乱断面積の測定から，Ar 原子間のポテンシャルは 2 Å くらいの距離のところではほぼ R^{-10} に比例するという結果が報告されている。同じような方法で多くの原子分子間の斥力ポテンシャルが分子線の実験から推定されている。

化学反応を起こす例　終わりに少し変わった話題を一つ取り上げよう。3·12 図は CH_3I 気体によって散乱されたK原子の散乱微分断面積を表わしている。上の図は実験室系での角分布であるが，これを重心系に移し微分断面積に散乱角 θ を掛けたものをエネルギー E と θ の積の関数として示したのが下の図である。ここで理由を説明することは省略するが†，このようなグラフにすると異なったエネルギーでの微分断面積がほぼ重なってくるので，実験結果を整理するのに都合よい。ところで問題はこの下の図で，$E\theta$ の大きな領域で散乱強度が急にへっていることである。$E\theta$ の小さい部分から推定されるポテンシャルを用いて計算すると，図で NR (non-reactive) と書いた曲線のようになることが予想されるので，実験結果は $E\theta$ の大きなところでは出てくるはずのK原子が著しくへっていることを意味していることになる。これは化学反応

$$K + CH_3I \longrightarrow CH_3 + KI \tag{17}$$

が起こっているためであると解釈されている。

このように化学反応が起こっていることを確認するためには，K原子が出てこないことだけでなく CH_3 や KI が出てくることを検出する必要がある。最近ではこのような生成物の確認のほかに，それらが出ていく角分布や，それらの運動エネルギーまで決定されるようになってきている。これによって，一般に

$$A + BC \longrightarrow AB + C \tag{18}$$

の型の反応で作られた AB 分子がしばしば振動の高い励起状態におかれることなど興味ある事実が見つかっている（10 章参照）。

---

† 演習問題 3 の 1 参照。

演習問題 3.

1. 3・12 図で $\theta q(\theta)\sin\theta$ は $E\theta$ の関数として E にあまりよらないことがわかった。古典力学を用い，少なくとも θ が小さいところ(もちろん古典力学が使えないほどに θ が小さいところは意味がないが)でこのような普遍的関数が得られることを確かめよ。

2. 分子間力ポテンシャルが $-C/R^s(s>2)$ の形の引力であるとき，与えられたエネルギーで適当な衝突径数をもって近づくとき，古典力学で計算される散乱角[2章の(15)]が $-\infty$ になりうることを示せ[これを**オービッティング**(orbiting)とよぶ]。近距離での斥力を定性的に考慮するため，ある距離 R_0 から内側でポテンシャルが $+\infty$ の斥力になるとするとき，オービッティングが起こる入射エネルギー E には上限があることを示せ。量子力学でもこれに対応する顕著な現象があるだろうか。

3. (14)で用いられた定積分 J_2, J_3, J_4 の近似値を与える公式を導け。
[ヒント　J_1 の公式(9)を導いたのと同じようなやり方で計算する。]

II 荷電粒子と原子の衝突

4. 原子衝突の一般論

4-1 標的原子の固有関数での展開

基礎方程式の導出 2，3 章で中心力場による散乱を扱ったが，実際の原子分子は内部自由度をもち，衝突条件によってはかなりの確率で非弾性衝突が起こりうるものである。そのような一般の原子衝突で用いられる断面積計算法のあらましを本章で説明する。原子分子同士の衝突では7章で述べるような半古典的な近似法もよく使われるが，電子のように軽い粒子が入射するときは本章のように一貫して波動力学的に扱うのが望ましい。なお，本章での一般論は入射粒子が荷電粒子以外の場合，たとえば中性原子同士の衝突でも，同様にあてはまるものである。ただ，必要以上に記号を煩雑にするのを避けるために，入射粒子は衝突によって内部状態を変えることがなく，内部自由度のない粒子とみてよいという仮定をしておく。He^+ イオンの入射の場合など，イオンにはまだ電子が残っていて，衝突の結果それが励起や電離を起こすこともありうる。このように標的のみならず入射粒子の方でも内部自由度を考慮しなければならない場合に本章の一般論を拡張することはそうやっかいではないので，ここでは式を見やすくするために簡単化をしたのである(演習問題 4．参照)。

標的原子の内部座標をひっくるめて記号的にベクトル $\boldsymbol{r}_{\mathrm{a}}$ と書き，内部運動のハミルトニアンを $H_{\mathrm{a}}(\boldsymbol{r}_{\mathrm{a}})$ と書くことにする。また入射粒子を標的粒子の重心から見た位置座標を $\boldsymbol{r}$ とし，両粒子の相互作用を $V(\boldsymbol{r}_{\mathrm{a}}, \boldsymbol{r})$ と書く。2-2 で波動方程式(27)から(33)を導いたのと同様に全系の重心運動

を分離してしまうと，解くべき方程式は

$$\left\{-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2+H_a(\boldsymbol{r}_a)+V(\boldsymbol{r}_a,\ \boldsymbol{r})-E\right\}\Psi(\boldsymbol{r}_a,\ \boldsymbol{r})=0 \qquad (1)$$

の形になる。μは入射粒子と標的原子との換算質量，∇^2 は位置座標 $\boldsymbol{r}$ に関する Laplace 演算子で，{ } 内第一項は2粒子の相対運動のエネルギーを表わす項である。またEは重心運動を除いた全系のエネルギーで，衝突前の相対運動のエネルギーと標的の内部エネルギーの和で与えられる。

標的がN電子原子とすると，$\boldsymbol{r}_a$ は $3N$ 個の座標になり，(1)は $3N+3$ 次元空間での微分方程式となるから，まともに解くことは困難である。水素原子などでは $N=1$ で次元数が少ないから，それを利用して以下の一般論とは違う解き方も考えられないではないが，一般の原子では $\boldsymbol{r}_a$ の関数の集まりで完全系を作るものを適当にえらびΨをそれで展開してしまう。展開の係数は$\boldsymbol{r}$だけの関数だからだいぶ扱いやすくなる。とはいうものの無限にたくさんある関数での展開なので，求める係数も無限にあって，これを正確に解くことはやはり不可能である。ただ，物理的に考えてそのうちのある有限個のものがとくに重要であると判断される場合には，それらの係数だけを念入りに求めることを試みればよい。実際に最も多く用いられるのは標的原子の固有関数 φ_α についての展開である。

$$\Psi(\boldsymbol{r}_a,\ \boldsymbol{r})=\sum_\alpha F_\alpha(\boldsymbol{r})\varphi_\alpha(\boldsymbol{r}_a) \qquad (2)$$

$$H_a(\boldsymbol{r}_a)\varphi_\alpha(\boldsymbol{r}_a)=E_\alpha\varphi_\alpha(\boldsymbol{r}_a) \qquad (3)$$

添字αは固有状態を指定する量子数全体を一まとめにしたものを意味するが，(3)の解としては量子数がとびとびの値をとるもののほかに，電離原子や標的が分子ならば解離分子などのように連続固有エネルギーをもつものも含まれる。中心力場の一電子問題でいえば 2 章の (56)のように連続変数 E（エネルギー）が状態を指定する量の一つとして含まれているものがそれである。この場合 φ_α は2章の(57)に準じて規格化されていることになる。とびとびの値をもつ量子数だけで状態が指定されているときは，φ_α はその絶対値の平方を積分して1になるように規格化される。また α の異なるφは互いに直交するようにえらんであるとする。［エネルギー準位に縮退があり，たとえば $E_\alpha=E_\beta$ であるとき，(3)の二つの独立解 φ_α と φ_β は必ずしも直交しないが，これらの適当な1次結合で互いに直交する二つの独立解を作りだすことができる］。さて，展開(2)はこのような固有関数系による展開で，上述のようにαが連続的に変わる場合をも含んで

いる。当然そのような領域については，$\sum_\alpha$ はふつうの和でなく，連続変数についての積分でおきかえられねばならない。そのことをはっきりさせるために $\sum_\alpha$ のかわりに $\underset{\alpha}{\mathrm{S}}$ という記号を用いる人もあるが，ここでは以上の注意を念頭においたうえで，記号的には引き続き(2)を使うことにしよう。そこで(2)を(1)に代入すると

$$\sum_\alpha \Big\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu}\varphi_\alpha(\boldsymbol{r}_\mathrm{a})\nabla^2 F_\alpha(\boldsymbol{r}) + F_\alpha(\boldsymbol{r})\underline{H_\mathrm{a}(\boldsymbol{r}_\mathrm{a})\varphi_\alpha(\boldsymbol{r}_\mathrm{a})}$$
$$+ V(\boldsymbol{r}_\mathrm{a}, \boldsymbol{r})F_\alpha(\boldsymbol{r})\varphi_\alpha(\boldsymbol{r}_\mathrm{a}) - EF_\alpha(\boldsymbol{r})\varphi_\alpha(\boldsymbol{r}_\mathrm{a})\Big\} = 0$$

となるが，下線を施したところに(3)の関係を用い，左から特定の $\varphi_\alpha^*(\boldsymbol{r}_\mathrm{a})$ を掛けて $\boldsymbol{r}_\mathrm{a}$ で積分すれば

$$(\nabla^2 + k_\alpha{}^2)F_\alpha(\boldsymbol{r}) = \sum_\beta U_{\alpha\beta}(\boldsymbol{r})F_\beta(\boldsymbol{r}) \tag{4}$$

$$\left.\begin{aligned} &\hbar^2 k_\alpha{}^2/2\mu = E - E_\alpha \\ &U_{\alpha\beta}(\boldsymbol{r}) = \frac{2\mu}{\hbar^2}\int \varphi_\alpha{}^*(\boldsymbol{r}_\mathrm{a})V(\boldsymbol{r}_\mathrm{a}, \boldsymbol{r})\varphi_\beta(\boldsymbol{r}_\mathrm{a})d\boldsymbol{r}_\mathrm{a} \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

が得られる。

衝突断面積　さて，衝突前に標的原子が $\varphi_0(\boldsymbol{r}_\mathrm{a})$ という状態にあり，そこに相対運動のエネルギー $\hbar^2 k_0{}^2/2\mu$ で入射粒子が近づいてきたとする。相互作用がなければ Ψ は

$$\Psi^0 = \exp(i\boldsymbol{k}_0\cdot\boldsymbol{r})\varphi_0(\boldsymbol{r}_\mathrm{a})$$

のような形をしているであろう。実際には相互作用があるので Ψ は Ψ^0 からはずれるが，はずれはすべて外向波となって出ていく性格のものである。このことに注意すれば，中心力場による散乱での漸近形，すなわち２章の(60)をいまの場合に拡張したものは

$$F_\alpha(\boldsymbol{r}) \xrightarrow{r\to\infty} \delta_{\alpha 0}\exp(i\boldsymbol{k}_0\cdot\boldsymbol{r}) + \frac{1}{r}f(0\to\alpha\,;\,\theta, \varphi)\exp(ik_\alpha r) \tag{6}$$

のようになる。θ，φ は標的重心を原点とし，入射方向 $\boldsymbol{k}_0$ を極軸とした極座標での散乱方向を表わし，k_α は(5)で決まる波数である。微分断面積も２章の(62)にならって求められるが，非弾性散乱では入射粒子と散乱粒子とで速度が変わっていることに注意する必要がある。すなわち，非弾性過程 $0\to\alpha$ が起こって散乱粒子が θ, φ 方向の小立体角内へ出ていく流束は，散乱後の相対速度を v_α として

$$v_\alpha |f(0\to\alpha\,;\,\theta, \varphi)|^2 \sin\theta d\theta d\varphi$$

で与えられる。定常流の扱いにおいて，これは毎秒起こる標的との指定さ

れた型の衝突の頻度に等しい。一方，入射波は単位体積あたり1に規格化された平面波であるから，単位面積あたりの入射流束の大きさは入射速度 v_0 で与えられる。1-2 の定義によりこれら二つの量の比が微分断面積である。ところで v_α/v_0 は波数の比 k_α/k_0 に等しいから，微分断面積 q およびそれを散乱方向で積分したもの σ はそれぞれ

$$q(0\rightarrow\alpha;\theta,\varphi)=\frac{k_\alpha}{k_0}|f(0\rightarrow\alpha;\theta,\varphi)|^2 \tag{7}$$

$$\sigma(0\rightarrow\alpha)=\iint q(0\rightarrow\alpha;\theta,\varphi)\sin\theta d\theta d\varphi \tag{8}$$

で与えられる。とくに $\alpha=0$ のときは弾性散乱の断面積になる。

中心力場による散乱の場合は，本当に平面波がやってきてそれが散乱されると考えられなくもないが，非弾性散乱が起こると標的はもはやはじめとは違うものになってしまうので，そこへ引き続き平面波がはいってくるなら上述のような解き方ではいけないことになる。しかし現実には入射粒子は無限に広がった平面波というよりは多少とも局所的になっていて粒子1個を代表するような波のかたまりとしてとんでくると考える方がよい。2-3 で述べたように，平面波は本来，波のかたまりとすべきところを数学的な簡単化のため採用した近似である。したがって，本節のように切れ目なくやってくる平面波によって非弾性散乱が起こる場合も，あとからとんでくる粒子はすべて状態 φ_0 にある標的と出会うとして解釈しなければならない。平面波にこだわるならば非弾性過程が起こるたびに標的は素速く φ_0 状態の標的とすりかえるのだと考えてもよかろう。現実の問題で同一の標的にいくつもの入射粒子がつぎつぎに衝突するというのはこれとは別の問題である。

4-2　Born（ボルン）近似

(4) を解き，(6) のような漸近形をもつ解を見つければ断面積が求められることがわかったが，(4) は無数の式の集合体であり，電子計算機の容量や演算速度が格段に進歩している今日でもそれをまともに解くことはできない。本節とそれにつづく2つの節で，(4) を使わないものも含めてよく用いられる近似計算法のおもなものを紹介する。

まず考えられるのは，相互作用したがって $U_{\alpha\beta}$ がすべて小さいとして摂動論を適用する方法である。そこで $U_{\alpha\beta}$ を1次の微小量と考え，求め

る未知関数 F_α を

$$F_\alpha = F_\alpha{}^{(0)} + F_\alpha{}^{(1)} + F_\alpha{}^{(2)} + \cdots \tag{9}$$

のように展開する。$F_\alpha{}^{(n)}$ は n 次の量とする。これを基礎方程式(4)に代入して両辺の次数の同じところを拾いだせば

$$(\nabla^2 + k_\alpha{}^2) F_\alpha{}^{(n)} = \sum_\beta U_{\alpha\beta}(\boldsymbol{r}) F_\beta{}^{(n-1)} \tag{10}$$

となる。まず $n=0$ では

$$(\nabla^2 + k_\alpha{}^2) F_\alpha{}^{(0)} = 0 \tag{11}$$

で，散乱が起こらない場合の式になっているから，その解は(6)のうちの入射波のところだけになり

$$F_\alpha{}^{(0)}(\boldsymbol{r}) = \delta_{\alpha 0} \exp(i\boldsymbol{k}_0 \cdot \boldsymbol{r}) \tag{12}$$

となる。これを(10)で $n=1$ とした式の右辺に代入すると

$$(\nabla^2 + k_\alpha{}^2) F_\alpha{}^{(1)} = U_{\alpha 0}(\boldsymbol{r}) \exp(i\boldsymbol{k}_0 \cdot \boldsymbol{r}) \tag{13}$$

となる。(9)で $F_\alpha{}^{(0)}$ 以外は散乱波であるからすべて漸近的に外向きの球面波になるようなものでなければならない。(13)の解で，遠方で外向きの球面波になるような関数 $F_\alpha{}^{(1)}$ は

$$F_\alpha{}^{(1)}(\boldsymbol{r}) = -\frac{1}{4\pi} \int \frac{\exp(ik_\alpha |\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|)}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|} U_{\alpha 0}(\boldsymbol{r}') \exp(i\boldsymbol{k}_0 \cdot \boldsymbol{r}') d\boldsymbol{r}' \tag{14}$$

で与えられる。(14)の漸近形が外向きの球面波になることは実際に $r \to \infty$ としてみることによって確かめられるが，(14)が(13)の求める解であることはどうして証明できるだろうか。この証明の仕方はいろいろ考えられているが，その一つを紹介しよう。

(14)式の証明　まず簡単のため

$$-\frac{1}{4\pi} \frac{\exp(ik_\alpha |\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|)}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|} = G(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}') \tag{15}$$

$$U_{\alpha 0}(\boldsymbol{r}) \exp(i\boldsymbol{k}_0 \cdot \boldsymbol{r}) = Y(\boldsymbol{r})$$

とおく。(15)を $\boldsymbol{r}'$ の関数とみると，$\boldsymbol{r}' = \boldsymbol{r}$ のところ以外では

$$(\nabla'^2 + k_\alpha{}^2) G(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}') = 0 \tag{16}$$

であることが直接計算で示される。この式に左から $F_\alpha{}^{(1)}(\boldsymbol{r}')$ を掛けたものと，(13)で $\boldsymbol{r} \to \boldsymbol{r}'$ とおきかえ左から $G(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}')$ を掛けたものとの差をとって，ある閉曲面 S で囲まれた空間 V 内で $\boldsymbol{r}'$ について積分すると(後述のように $\boldsymbol{r}' = \boldsymbol{r}$ 付近は除くように S をとる)

$$\int_{\mathrm{V}} \{F_\alpha{}^{(1)}(\boldsymbol{r}') \nabla'^2 G(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}') - G(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}') \nabla'^2 F_\alpha{}^{(1)}(\boldsymbol{r}')\} d\boldsymbol{r}'$$

$$= -\int_{\mathrm{V}} G(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}') Y(\boldsymbol{r}') d\boldsymbol{r}' \tag{17}$$

ところが左辺は表面積分に変形され

$$\int_V \nabla'\cdot\{F_\alpha{}^{(1)}(\boldsymbol{r}')\nabla' G(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')-G(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')\nabla' F_\alpha{}^{(1)}(\boldsymbol{r}')\}d\boldsymbol{r}'$$

$$=\int_S\left\{F_\alpha{}^{(1)}(\boldsymbol{r}')\frac{\partial}{\partial n'}G(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')-G(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')\frac{\partial}{\partial n'}F_\alpha{}^{(1)}(\boldsymbol{r}')\right\}dS' \qquad (18)$$

と書ける。$\partial/\partial n'$ は表面上外向き法線方向の微分係数を表わす。いまVとして，$\boldsymbol{r}'=\boldsymbol{r}$ を中心に半径 ρ_1, ρ_2 $(\rho_1>\rho_2)$ の二つの球面に囲まれた空間をとり，$\rho_1\to\infty$, $\rho_2\to 0$ とする。遠方では

$$F_\alpha{}^{(1)}(\boldsymbol{r}')\xrightarrow{r'\to\infty}\frac{1}{r'}f^{(1)}(\theta',\varphi')e^{ik_\alpha r'},\qquad G(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')\xrightarrow{r'\to\infty}-\frac{1}{4\pi}\frac{1}{r'}e^{ik_\alpha r'}$$

なので(散乱振幅 $f^{(1)}$ の具体的な形はいま必要でない)，$r'=\rho_1$ 上の表面積分(18)は $\rho_1\to\infty$ で 0 に近づくことが示される。内側の球面上での積分

$$\int_{\rho_2}\left\{F_\alpha{}^{(1)}(\boldsymbol{r}')\frac{\partial}{\partial n'}G(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')-G(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')\frac{\partial}{\partial n'}F_\alpha{}^{(1)}(\boldsymbol{r}')\right\}dS'$$

で G は $\rho_2\to 0$ で $1/|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|$ の特異性を示し，dS' は $(\boldsymbol{r}'-\boldsymbol{r})^2$ に比例するから第二項は 0 に近づくが第一項は有限値に近づく。すなわち $\rho_2\to 0$ で

$$\int_{\rho_2}F_\alpha{}^{(1)}(\boldsymbol{r}')\frac{\partial}{\partial n'}G(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')dS'\longrightarrow -F_\alpha{}^{(1)}(\boldsymbol{r})\int_{\rho_2}\frac{1}{4\pi|\boldsymbol{r}'-\boldsymbol{r}|^2}dS'$$

$$\longrightarrow -F_\alpha{}^{(1)}(\boldsymbol{r})$$

したがって(17)から

$$F_\alpha{}^{(1)}(\boldsymbol{r})=\int G(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')Y(\boldsymbol{r}')d\boldsymbol{r}'$$

すなわち(14)が導かれたことになる。

高次の Born 近似 (10)で $n=2$ とおいた式の右辺に(14)を入れると解の第二次近似での付加項

$$F_\alpha{}^{(2)}(\boldsymbol{r})=\left(-\frac{1}{4\pi}\right)^2\int\frac{\exp(ik_\alpha|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|)}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}\sum_\beta U_{\alpha\beta}(\boldsymbol{r}')$$

$$\times\int\frac{\exp(ik_\beta|\boldsymbol{r}'-\boldsymbol{r}''|)}{|\boldsymbol{r}'-\boldsymbol{r}''|}U_{\beta 0}(\boldsymbol{r}'')\exp(i\boldsymbol{k}_0\cdot\boldsymbol{r}'')d\boldsymbol{r}'d\boldsymbol{r}'' \qquad (19)$$

が得られる。以下同様にして第三，第四次近似の公式も容易に書き下せるが，これらを実際に用いて計算することは大変やっかいなので，第二次近似でさえそう頻繁には用いられない。すなわち第一次近似(14)だけでやめておくことが多い。これらを単に **Born 近似**とよぶ。原理的には(9)を十分高次の項まで求め，得られた級数が収束すればそれが波動方程式の正確な解になるはずである。

Born 近似を使っての計算は次章でさらに詳しく述べることにする。

4-3　その他の近似法(その一)

ひずみ波の方法　前節で求めたBorn近似の公式(14)や(19)を見ると，$U_{\alpha\beta}$という行列要素はβ状態にある原子をα状態に移す役割を果たしていることがわかる。とくに$\alpha=\beta$のところ(対角要素)は内部状態には変化を与えず相対運動だけが変わる弾性散乱を引き起こすものである。ここでBorn近似の成立条件を詳細に検討することはやめるが，十分速い衝突では衝突時間が短いので遷移確率が小さく，衝突エネルギーが大きいから相対運動も平面波からわずかしか離れない，つまり摂動論の第一次近似であるBorn近似がよく成り立つと考えられる。ところが衝突速度がだんだん小さくなると，相対運動も平面波から大きくゆがむし遷移確率の中にも大きなものが現われてくるから，Born近似以外の近似法を考えなければならない。その際対角要素，$U_{\alpha\alpha}$と非対角要素$U_{\alpha\beta}$の作用がいっしょに大きくなるのか，まずどちらか一方が大きな作用をもつかはいちがいにはいえない。しかし電子のような軽い粒子が低エネルギーで入射するときにはその運動は平面波から著しくゆがむと予想されるので，少なくとも対角要素を小さいとみてしまうことはできない。また原子や分子同士の衝突では，分子間力(3-1参照)の一般的性質から近くで斥力になるため，低エネルギー衝突ではなかなか近距離にまで達しえない。もしある遷移がごく近距離でしか起こらないとしたら，対角要素によって相対運動がどの程度制約されるかが遷移確率に重大な影響をもつことになる。このようにしてまず対角要素の効果は大きく，非対角要素は小さいとみる近似が考えられてくる。$U_{\alpha\beta}(\alpha\neq\beta)$は一次の微小量とみなし，またBorn近似での(9)と同様に$F(\boldsymbol{r})$を$F^{(n)}(\boldsymbol{r})$　$(n=0,1,2,\cdots)$の和とおく。こんどはU_{00}, $U_{\alpha\alpha}$は小さいとは限らないので，(11)，(13)に相当する式は

$$\begin{aligned}&\{\nabla^2+k_0{}^2-U_{00}(\boldsymbol{r})\}F_0(\boldsymbol{r})=0\\&\{\nabla^2+k_\alpha{}^2-U_{\alpha\alpha}(\boldsymbol{r})\}F_\alpha(\boldsymbol{r})=U_{\alpha0}(\boldsymbol{r})F_0(\boldsymbol{r})\end{aligned}\tag{20}$$

という一対の式になる。この第一式を解いて弾性散乱波F_0を求め，それを第二式右辺に入れて得られる非斉次方程式の解として非弾性散乱波F_αが決定される。これを**ひずみ波**(または**歪曲波**, **distorted wave**)**の方法**とよぶ。このような一対の式の解法例が，9-2で与えられる。

以上述べたのは，Born近似よりも一歩進んだ計算法として1930年代はじめに導入されたひずみ波近似の大要である。このように外から入射し

散乱される粒子の波動関数が平面波からはずれる効果をとり入れるのに，(20)を解くのが最善の方法であるかどうかについては，その後いろいろ議論があった。その結果，上に述べたものとはやや違ったひずみ波近似も提案されている。その代表的なものをざっと説明しておこう。入射し散乱される粒子の波動関数のひずみをひき起こす平均的ポテンシャル $V_{\rm dist}(r)$ を導入する。どのような関数をここにもってくるかはこの段階ではまだ確定していないので任意性があるが，とにかく r だけの関数で標的の内部座標 $\boldsymbol{r}_{\rm a}$ にはよらない。そこで(1)をつぎのように書きかえる。

$$\left[\left\{-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2+V_{\rm dist}(r)\right\}+H_{\rm a}(\boldsymbol{r}_{\rm a})+\{V(\boldsymbol{r}_{\rm a},\boldsymbol{r})-V_{\rm dist}(r)\}-E\right]\Psi=0 \quad (21)$$

ここで $V-V_{\rm dist}$ が小さいとして無視すれば，平面波でやってきて中心力ポテンシャル $V_{\rm dist}$ によって散乱される入射粒子(その波動関数を改めて $F_0(\boldsymbol{r})$ とする)と，孤立した標的原子[終始，状態 $\varphi_0(\boldsymbol{r}_{\rm a})$ にある]との波動方程式となり，全系の波動関数は

$$\Psi^{(0)}=F_0(\boldsymbol{r})\cdot\varphi_\alpha(\boldsymbol{r}_{\rm a}) \quad (22)$$

で与えられる。非弾性衝突の断面積を求めるには $V-V_{\rm dist}$ の効果をとり入れなければならないが，その際 $V-V_{\rm dist}$ を一次の微小量とみなし，前と同様に摂動論を適用すれば，(20)に相当する式は

$$\{\nabla^2+k_0{}^2-U_{\rm dist}(r)\}F_0(\boldsymbol{r})=0 \quad (23)$$
$$\{\nabla^2+k_\alpha{}^2-U_{\rm dist}(r)\}F_\alpha(\boldsymbol{r})=U_{\alpha0}(\boldsymbol{r})F_0(\boldsymbol{r})$$

となる。ただし

$$U_{\rm dist}(r)=\frac{2\mu}{\hbar^2}V_{\rm dist}(r) \quad (24)$$

であり，(23)第二式右辺に $U_{\rm dist}$ が見えないのは φ_0 と φ_α の直交性のためである。

強結合，緊密結合の方法　Born 近似やひずみ波の方法では遷移確率が小さいとしており，遷移 $0\to\alpha$ が起こることによって入射波 F_0 が弱められることはまったく考慮されていない。このため，もしも $U_{\alpha0}$ が λ 倍に大きくなったとすると，確率は λ^2 倍になり，λ を増せばいくらでも大きくなってしまう。本当は，遷移確率が大きいときには $0\to\alpha$ がすぐ起こって F_0 の波がほとんどなくなってしまうから，それ以上に限りなく遷移が続くことはないはずである。それどころか逆に衝突が終わらないうちに $\alpha\to0$ の遷移でもとへ戻ってしまう確率も無視できなくなる。このような欠点を除くには(20)の第一式の右辺に F_α との結びつきを表わす項を残し

ておくとよい。すなわち

$$\begin{aligned}\{\nabla^2+k_0{}^2-U_{00}(\boldsymbol{r})\}F_0(\boldsymbol{r})&=U_{0\alpha}(\boldsymbol{r})F_\alpha(\boldsymbol{r})\\ \{\nabla^2+k_\alpha{}^2-U_{\alpha\alpha}(\boldsymbol{r})\}F_\alpha(\boldsymbol{r})&=U_{\alpha 0}(\boldsymbol{r})F_0(\boldsymbol{r})\end{aligned} \tag{25}$$

を解くやり方である。これが**強結合(strong coupling)の方法**とよばれるものである。荷電粒子衝突による水素原子の励起 $1s\to 2p$ などではこの方法を用いることで Born 近似をある程度改善できる。ところがこの例の $2p$ 状態は，$2s$ 状態とよく結びつく。つまり $U_{2s,2p}(\boldsymbol{r})$ は遠くまで大きな値をもつし，k_{2s}, k_{2p} が非相対論的理論では完全に一致するためもあって $2s\leftrightarrow 2p$ 間の遷移はきわめて起こりやすい。それで $1s$, $2s$, $2p$ の三つの状態を考慮に入れた連立方程式を解くことが一層よい近似となる。これをさらに進めると，$2s$ は $3p$ と結びつきが強く，$2p$ は $3s$ や $3d$ と緊密な関係にある。そこで $1s$—$2s$—$2p$—$3s$—$3p$—$3d$ まで考慮に入れると $1s\to 2p$ や $1s\to 2s$ の励起断面積をかなり正確に求めることができるであろう。このような拡張を無限にやるともとの(4)に戻ってしまうが，数値計算が可能な範囲で互いに緊密に結びつく状態をできるだけたくさん取り入れ，その範囲内で連立微分方程式を近似なしに解くというのが望ましいことは明らかである。このように有限個の連立の方程式を摂動法などの近似なしに解くやり方を**緊密結合(close coupling)の方法**とよぶ。

分極力および電子交換　荷電粒子が中性の原子や分子と衝突するときは，中性粒子に電気的双極子が誘起され，それと入射粒子の電荷との間にいわゆる**分極力**が作用し，低エネルギー衝突では重要なはたらきをする(6-2 参照)。緊密結合の方法でも十分多くの励起状態を考慮に入れるならこの分極力の効果を自然に取り入れられるが，そうたくさんの式を連立させて解くことはできない。そこで連立方程式から除外された無数の励起状態の影響を近似的にでも見積もってやることが望まれる。(2)で有限項だけとってきて緊密結合の方法を適用するとき，φ_α のいくつかを標的の固有関数でなくて別の考えできめた関数でおきかえるとか，(4)で弾性散乱を引き起こすポテンシャルの行列の対角要素 $U_{\alpha\alpha}$ に，近似的に見積もった分極力のポテンシャルを加えておくなどの方法がしばしば用いられる。

入射粒子が電子である場合には，入射電子と原子内電子の一つとが入れかわる可能性がある。このような**電子交換**を考慮すると(4)の各式は微分方程式でなく微積分方程式になる(6-1 参照)。それをまた摂動論で解くか，有限個の式を連立させて摂動論を使わず解いてしまうなど，いろいろ

の近似法が考えられることは本章で述べてきたのと同様である。

R 行列法　入射粒子が標的のすぐ近くまでやってくると標的の変形が大きくなって，いままで述べてきた孤立標的の固有関数での展開法では収束が大変悪くなる。電子入射の場合を考えると，標的電子雲の中へはいってしまうともともと標的内にあった電子と明瞭に区別することは実状に合わなくなる。そこで，近い領域と外の領域とを区別し，外側ではたとえば緊密結合法で扱い，内側では全く別のやり方を考えることとし，両者の境界で波動関数をなめらかにつなぐ方法がとられるようになった。これが近年精度の高い計算でしばしば用いられている R 行列(R matrix)法であるが，詳細は省略する。

PSS 法　以上では主として電子入射のように入射粒子の速度が大きく，衝突の間，標的原子の内部状態が変わらないかわずかしか変わらないという立場で考えてきた。このように高速衝突では内部状態の変化が小さいということは，古典力学からも容易に予想される。瞬間的衝突で通過粒子が標的内の一つの粒子(たとえば原子内電子)に与える運動量は力積すなわち力の時間積分で与えられる。したがって同じ大きさの力が働いていても，時間が短いと運動量の受け渡し量は小さくなってしまうのである。これに対応して量子力学でも高速衝突における標的の内部変化は小さい。

逆に，入射粒子の速度が標的原子内電子運動にくらべてずっとゆっくりであるようなとき(重い粒子が入射するときしばしばそのような条件になる)，全く別の考えから出発するほうが一層適切に衝突過程を記述できる。そのような方法の代表が PSS 法で，ひずみ波法と相前後してどちらも Massey(マッセイ)とその協力者たちが 1930 年代はじめに提案したものである(Massey and Mohr および Massey and Smith，1933)。本書では 7 章で PSS 法について簡単な説明を与える。

4-4　その他の近似法(その二)

本節では前節とはやや異なった近似計算法を二，三紹介する。まず準備としてポテンシャル場 $V(\boldsymbol{r})$ による弾性散乱を考え，波動方程式

$$\left\{-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2+V(\boldsymbol{r})-E\right\}\psi(\boldsymbol{r})=0 \tag{26}$$

を積分形にすることを考える。$E=\hbar^2k^2/2\mu$ とおくと，この式は

$$(\nabla^2+k^2)\psi=\frac{2\mu}{\hbar^2}V(\boldsymbol{r})\psi$$

と書ける。右辺を既知関数とみなしてこの式を解き，遠方で平面波 $e^{i\boldsymbol{k}_0 \boldsymbol{r}}$ と外向球面波になるようなものを求めると［(13)を解いて(14)を導いたのが参考になる］

$$\psi(\boldsymbol{r})=e^{i\boldsymbol{k}_0\cdot\boldsymbol{r}}-\frac{2\mu}{\hbar^2}\frac{1}{4\pi}\int\frac{\exp(ik|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|)}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}V(\boldsymbol{r}')\psi(\boldsymbol{r}')d\boldsymbol{r}' \tag{27}$$

この式は(26)に境界条件を付加したものと同等である。Lippmann-Schwinger 方程式とよばれる。$k=|\boldsymbol{k}_0|$ である。この式は右辺に未知関数 ψ を含んでいるのでまだ答にはなっていない。これを解く一つの方法は **4-2** 節と同様の摂動論である。すなわち，V を一次の微小量とし，

$$\psi=\psi^{(0)}+\psi^{(1)}+\psi^{(2)}+\cdots\cdots \tag{28}$$

とおいて(27)に代入し，両辺の同じ次数のものをそれぞれ等しいとおく。すると

$$\left.\begin{aligned}&\psi^{(0)}=e^{i\boldsymbol{k}_0\cdot\boldsymbol{r}}\\&\psi^{(n)}(\boldsymbol{r})=-\frac{2\mu}{\hbar^2}\frac{1}{4\pi}\int\frac{\exp(ik|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|)}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}V(\boldsymbol{r}')\psi^{(n-1)}(\boldsymbol{r}')d\boldsymbol{r}'\\&\qquad\qquad(n=1,2,3,\cdots)\end{aligned}\right\} \tag{29}$$

が得られる。これはポテンシャル散乱に対する Born 近似に他ならない。

ここで(27)へ戻る。右辺第一項は入射平面波，第二項は散乱波である。散乱波の漸近形から散乱振幅がきまる。$r\to\infty$ での第二項を調べると

$$k|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'| \longrightarrow kr-\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}' \qquad (\text{ただし } \boldsymbol{k}=k\hat{\boldsymbol{r}}) \tag{30}$$

$$\frac{1}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|} \longrightarrow \frac{1}{r}\left\{1+O\left(\frac{r'}{r}\right)\right\} \tag{31}$$

($\hat{\boldsymbol{r}}$ はベクトル $\boldsymbol{r}$ と同じ向きの単位ベクトル)であるから(これらの式については本章末の演習問題 **2** 参照)，散乱振幅は

$$f(\boldsymbol{k}_0\to\boldsymbol{k})=-\frac{2\mu}{\hbar^2}\frac{1}{4\pi}\int\exp(-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}')V(\boldsymbol{r}')\psi(\boldsymbol{r}')d\boldsymbol{r}' \tag{32}$$

で与えられる。ここでも未知関数 ψ が右辺に残っているので，形式的に散乱振幅を出しても役に立たないと思われるかもしれない。しかし近似的な ψ を推定することができれば，それを右辺へ代入して積分することによって近似的な散乱振幅が求められる。とくに注目したいことは，右辺の積分には V もはいっていて，通常これは遠方では速やかに小さくなるから，近似的 ψ としてはこの V が大きな値をもつ領域でよい近似になってさえすれば，得られる散乱振幅も信頼度の高いものになるということである。

断熱近似 話を非弾性衝突へ戻そう。最初に述べるのはもと原子核物理で，中性子散乱を扱うために導入された近似である。まず出発点となる波動方程式(1)をつぎのように書きかえる。

$$\left\{-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2+H_{\mathrm{a}}-E\right\}\Psi=-V\Psi \qquad (33)$$

左辺の Ψ を(2)のように標的の固有関数で展開しておき，両辺に左から $\varphi_\alpha{}^*(\boldsymbol{r}_{\mathrm{a}})$ をかけて標的の内部座標 $\boldsymbol{r}_{\mathrm{a}}$ で積分すると

$$(\nabla^2+k_\alpha{}^2)F_\alpha(\boldsymbol{r})=\frac{2\mu}{\hbar^2}\int\varphi_\alpha{}^*(\boldsymbol{r}_{\mathrm{a}})V(\boldsymbol{r}_{\mathrm{a}},\boldsymbol{r})\Psi(\boldsymbol{r}_{\mathrm{a}},\boldsymbol{r})d\boldsymbol{r}_{\mathrm{a}} \qquad (34)$$

が得られる。ここでも右辺を既知関数のように扱って，漸近的に外向波となるような解 F_α を求めると

$$F_\alpha(\boldsymbol{r})=-\frac{2\mu}{\hbar^2}\frac{1}{4\pi}\iint\frac{\exp(ik_\alpha|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|)}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}\varphi_\alpha{}^*(\boldsymbol{r}_{\mathrm{a}})V(\boldsymbol{r}_{\mathrm{a}},\boldsymbol{r}')\Psi(\boldsymbol{r}_{\mathrm{a}},\boldsymbol{r}')d\boldsymbol{r}_{\mathrm{a}}d\boldsymbol{r}' \qquad (35)$$

この式の漸近形を調べると容易にわかるように，標的が状態0から α へ遷移し，入射粒子の運動量が $\hbar\boldsymbol{k}_0$ から $\hbar\boldsymbol{k}_\alpha$ へと変わる非弾性衝突の散乱振幅は

$$f(0,\boldsymbol{k}_0\to\alpha,\boldsymbol{k}_\alpha)$$
$$=-\frac{\mu}{2\pi\hbar^2}\iint\exp(-i\boldsymbol{k}_\alpha\cdot\boldsymbol{r}')\varphi_\alpha{}^*(\boldsymbol{r}_{\mathrm{a}})V(\boldsymbol{r}_{\mathrm{a}},\boldsymbol{r}')\Psi(\boldsymbol{r}_{\mathrm{a}},\boldsymbol{r}')d\boldsymbol{r}_{\mathrm{a}}d\boldsymbol{r}' \qquad (36)$$

ここまでは近似なしの式である。ここで積分中の Ψ に適当な近似関数を入れると，近似的な散乱振幅が求められることはポテンシャル散乱のときの(32)式と同様である。

ここで入射粒子が高速であるという条件を導入し利用しよう。前にも述べたように高速では非弾性衝突の確率は小さい。したがって Ψ の主要部分は弾性散乱を表わすものであろう。さらに，衝突の間標的の内部座標はほとんど変わるひまもないと考えると，積分の中で

$$\Psi(\boldsymbol{r}_{\mathrm{a}},\boldsymbol{r})\simeq\varphi_0(\boldsymbol{r}_{\mathrm{a}})\psi_{\boldsymbol{r}_{\mathrm{a}}}(\boldsymbol{r}) \qquad (37)$$

とおくことはかなりよい近似になっていると思われる。ここで φ_0 は衝突前の標的の内部状態であり，$\psi_{\boldsymbol{r}_{\mathrm{a}}}(\boldsymbol{r})$ は標的の内部座標を固定(凍結)した状況下での入射粒子の弾性散乱の波動関数である。こうすると(36)はつぎのように書ける。

$$f(0,\boldsymbol{k}_0\to\alpha,\boldsymbol{k}_\alpha)=\int\varphi_\alpha{}^*(\boldsymbol{r}_{\mathrm{a}})f_{\boldsymbol{r}_{\mathrm{a}}}(\boldsymbol{k}_0\to\boldsymbol{k}_\alpha)\varphi_0(\boldsymbol{r}_{\mathrm{a}})d\boldsymbol{r}_{\mathrm{a}} \qquad (38)$$

$$f_{r_a}(\boldsymbol{k}_0 \to \boldsymbol{k}_\alpha) = -\frac{\mu}{2\pi\hbar^2}\int \exp(-i\boldsymbol{k}_\alpha\cdot\boldsymbol{r}')\, V(\boldsymbol{r}_a, \boldsymbol{r}')\,\psi_{r_a}(\boldsymbol{r}')\, d\boldsymbol{r}' \quad (39)$$

ところで，この非弾性衝突で入射粒子と標的の内部状態との間でやりとりするエネルギーの絶対値を ΔE とすれば $k_0{}^2 - k_\alpha{}^2 = 2\mu\Delta E/\hbar^2$ であり，これを

$$k_0 - k_\alpha = \frac{2\mu}{\hbar^2}\frac{\Delta E}{k_0 + k_\alpha} \quad (40)$$

と書けばわかるように，衝突速度（したがって k_0, k_α）が大きくなるのにともなって $k_0 - k_\alpha$ はどんどん小さくなる。そこで $k_\alpha = k_0$ と近似してしまえば，(39)は(32)と同じ形になり，内部座標 $\boldsymbol{r}_a$ を固定した標的による粒子の弾性散乱の振幅になっている。(38)はこの弾性散乱振幅から近似的に非弾性散乱の振幅が求められることを示している。もちろん，内部座標 $\boldsymbol{r}_a$ のいろいろな値に対して弾性散乱振幅(39)を求めておかないと(38)の積分はできない。

これが断熱近似という名称で導入された近似計算法である。本書では8章で，電子衝突による分子の振動・回転励起に応用する。その場合の $\boldsymbol{r}_a$ は標的内の電子座標ではなくて原子核の配置である。核の位置を固定した分子による散乱の計算をすることから，これは核固定近似(fixed-nuclei approximation)とよばれることが多い。

Glauber(グラウバー)近似 これも最初は原子核・素粒子の高エネルギー衝突で導入され，のちに原子分子の世界でも有用であることがわかった近似法である。ここでもはじめポテンシャル場による散乱を考えることにし，積分方程式(27)から出発する。高速衝突なので $\psi(\boldsymbol{r})$ は入射平面波 $\exp(i\boldsymbol{k}_0\cdot\boldsymbol{r})$ からいくらも外れないと考え

$$\psi(\boldsymbol{r}) = e^{i\boldsymbol{k}_0\cdot\boldsymbol{r}}F(\boldsymbol{r}) \quad (41)$$

とおいて補正因子 $F(\boldsymbol{r})$ を求めることを考える。これを(27)へ入れると

$$F(\boldsymbol{r}) = 1 - \frac{\mu}{2\pi\hbar^2}e^{-i\boldsymbol{k}_0\cdot\boldsymbol{r}}\int \frac{\exp(ik|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|)}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|} V(\boldsymbol{r}')\, e^{i\boldsymbol{k}_0\cdot\boldsymbol{r}'}F(\boldsymbol{r}')\, d\boldsymbol{r}' \quad (42)$$

これを解いて $F(\boldsymbol{r})$ を求めるのであるが，$V(\boldsymbol{r})$ の作用距離(ポテンシャル場が強い領域のおよその大きさ)を a として

$$ka \gg 1 \quad (43)$$

であるという近似をすると，(42)の近似解として

$$F(\boldsymbol{r}) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar v}\int_{-\infty}^{z} dz'\, V(x, y, z')\right) \quad (44)$$

が得られる。v は入射速度である($v=\hbar k/\mu$)。ただし，z 軸は $\boldsymbol{k}_0$ の方向に選んである[(44)の導出については本章の演習問題 3 を参照]。この $F(\boldsymbol{r})$ を(41)に代入すると $\psi(\boldsymbol{r})$ の近似関数が得られる。この波動関数は外向球面波を含まないので散乱を表わすのに不適当と思われるかもしれないが，(32)の右辺に代入して散乱振幅を求めることだけに使うのであれば，V が大きな値をもつ領域だけが積分に寄与するので，十分役に立つものである。このように波動関数の位相が V の一次式で近似されているものを eikonal(アイコナル)近似とよび，ここでは(43)の近似をした結果導かれたものである。

得られた $\psi(\boldsymbol{r})$ を(32)に代入し散乱振幅を求めると

$$f(\boldsymbol{k}_0\to\boldsymbol{k})=-\frac{\mu}{2\pi\hbar^2}\int e^{i\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{r}}V(\boldsymbol{r})\exp\left\{-\frac{i}{\hbar v}\int_{-\infty}^{z}dz'\,V(x,y,z')\right\}d\boldsymbol{r} \tag{45}$$

ここで $\boldsymbol{K}=\boldsymbol{k}_0-\boldsymbol{k}$ は運動量移行ベクトルを $\hbar$ で割ったものである。$\boldsymbol{r}$ について全空間で積分するのに，z 方向の積分とこれに垂直な平面内の積分とに分ける。

$$d\boldsymbol{r}=d^2\boldsymbol{b}\,dz,\qquad \boldsymbol{r}=\boldsymbol{b}+z\hat{\boldsymbol{k}}_0,\quad (\boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{k}_0=0) \tag{46}$$

散乱はほとんど前方に限られているとすると $\boldsymbol{K}$ は $\boldsymbol{k}_0$ とほぼ直交するから，積分内の第一因子 $\exp(i\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{r})$ は近似的に $\exp(i\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{b})$ としてしまってよい。この近似をするのが気持悪ければ，$\boldsymbol{k}_0$ と $\boldsymbol{k}$ のなす角の二等分線の方向を z 軸に選び直せば，$\boldsymbol{K}$ は厳密に z 方向と直交するし，入射方向と散乱方向が対等に扱われてよい。こうして得られた散乱振幅の式は z について積分できて，結局

$$f(\boldsymbol{k}_0\to\boldsymbol{k})=\frac{ik}{2\pi}\int d^2\boldsymbol{b}\,e^{i\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{b}}\Gamma(\boldsymbol{b}) \tag{47}$$

$$\Gamma(\boldsymbol{b})=1-e^{i\chi(\boldsymbol{b})},\qquad \chi(\boldsymbol{b})=-\frac{1}{\hbar v}\int_{-\infty}^{\infty}dz'\,V(\boldsymbol{b}+z'\hat{\boldsymbol{k}}_0) \tag{48}$$

という，弾性散乱に対する Glauber 近似が得られる。

非弾性衝突へ拡張するには，断熱近似のところで示した公式(38)を用いればよい。ただし，こんどは $|\boldsymbol{k}_0|\neq|\boldsymbol{k}_\alpha|$ であるから，$\boldsymbol{K}$ は $\boldsymbol{k}_0$ とほぼ直交するのでなく前方散乱ではほぼ平行となってしまう。上述の関係式を用いるには z 軸を $\boldsymbol{K}$ に垂直に選ぶなどの修正が行なわれている。そのほかにも Glauber 近似にはいろいろな修正案があるがここでは立ち入らない。

変分法 以上のほかにも衝突問題を扱う方法はたくさんあるが，その中で重要なものの一つに変分法がある。緊密結合の方法で解くべき連立微分

方程式をそれと同等な変分計算法におきかえることも可能であるが，変分法がとくによく用いられている問題に低エネルギー電子の弾性散乱がある。本書では，付録Bで若干の例題についての説明をしてある。

演習問題 4.

1. 入射粒子も内部構造をもち，衝突によってその状態が変わりうる場合には，4-1 の議論をどう修正すればよいかを考えよ。

2. (30),(31)を証明せよ。

3. (42)式で(43)の近似をすることによって(44)が得られることを示せ。

5. 電子衝突・イオン衝突による原子の励起と電離

5-1 Born 近似による断面積計算

散乱振幅 Born 近似の解 4 章の(14)の漸近形は，前章(32)の導出と同様に求められ，つぎの式が得られる。以下第一次近似を表わす肩の添字(1)は省略する。

$$F_\alpha(\boldsymbol{r}) \xrightarrow{r\to\infty} \frac{1}{r} f(0\to\alpha\,;\,\theta,\,\varphi)\exp(ik_\alpha r)$$

$$f(0\to\alpha\,;\,\theta,\,\varphi) = -\frac{1}{4\pi}\int \exp\{i(\boldsymbol{k}_0-\boldsymbol{k}_\alpha)\cdot\boldsymbol{r}'\}\,U_{\alpha 0}(\boldsymbol{r}')d\boldsymbol{r}' \quad (1)$$

θ, φ は $\boldsymbol{k}_\alpha$ の方向を示す角座標で，まとめて単位ベクトル $\hat{\boldsymbol{k}}_\alpha$ を書いておいてもよく，散乱された粒子の出ていく方向を表わす。微分断面積は 4 章の(7)で与えられる。ここで

$$\boldsymbol{k}_0 - \boldsymbol{k}_\alpha = \boldsymbol{K} \quad (2)$$

とおくと，$\boldsymbol{K}$ の大きさは $K^2 = k_0{}^2 + k_\alpha{}^2 - 2k_0k_\alpha\cos\theta$ によって散乱角 θ と関係づけられる。

弾性散乱 励起の断面積を求める前に中心力場による弾性散乱の例を示しておこう。この場合，標的の内部状態は変わらないので $k_\alpha = k_0$，また $U_{\alpha 0}$ は $2\mu V(r)/\hbar^2$ でおきかえられる。このことから，(1)で $\boldsymbol{K} = \boldsymbol{k}_0 - \boldsymbol{k}_\alpha$ を軸にとると極座標の角変数についての積分ができて

$$f(\theta, \varphi) = -\frac{2\mu}{\hbar^2}\int_0^\infty \frac{\sin Kr}{Kr} V(r)\, r^2 dr \quad (\varphi \text{ によらない}) \quad (3)$$

となる。容易にわかるように $K = 2k_0\sin(\theta/2)$ である。例として，まず Yukawa(湯川型)ポテンシャル

$$V(r) = (-Ze^2/r)\exp(-\lambda r) \quad (4)$$

(これは原子の作る静電場による 電子散乱ポテンシャルの 近似になってお

り，λは原子内電子が核の電荷を遮蔽する程度を表わす定数である)を用い(3)を計算すれば

$$f(0\to 0\,;\,\theta,\varphi)=\frac{2Ze^2\mu}{\hbar^2}\frac{1}{K^2+\lambda^2} \tag{5}$$

が得られる。f の平方で微分断面積が得られるが，ここで $\lambda\to 0$ とすると裸の原子核による電荷 $-e$ の粒子の散乱の問題になり，よく見るとその結果はさきに述べた Coulomb 散乱の厳密な微分断面積 2 章の(107)と完全に一致していることがわかる。すなわち Coulomb 散乱では Born 近似も正確な扱いもそしてまた古典力学による計算も同じ微分断面積を与える。

実際の原子の例として，水素原子の作る静電場による電子の散乱を取り上げてみよう。相互作用のポテンシャルは付録 A-1 に示した 1s 状態の波動関数から容易に計算され

$$V(r)=-e^2\left(\frac{1}{r}+\frac{1}{a_0}\right)e^{-2r/a_0} \tag{6}$$

a_0 は Bohr 半径。これを用いると微分断面積は

$$|f(1s\to 1s)|^2=4{a_0}^2\frac{(K^2{a_0}^2+8)^2}{(K^2{a_0}^2+4)^4} \tag{7}$$

となり，$K\to 0$ で有限，K が大きくなると(5)の平方で $\lambda\to 0$（すなわち純粋の Coulomb 場)，$Z=1$，$\mu=m_e$ としたものと一致する。K が大きいのは入射電子がポテンシャルの値が大きい中心部にまではいり込んで大きな角度で散乱されるときにあたるので，裸の核による散乱が大勢を支配することになっているのである。

励起断面積 これからいよいよ励起を扱うのであるが，それには(1)の一般式を見ているだけではよくわからないので，相互作用の具体的な形を入れて公式を扱いやすい形に変形していくことにしよう。入射粒子の電荷を ze とすると相互作用は

$$V=\frac{Zze^2}{r}-\sum_{j=1}^{N}\frac{ze^2}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_j|} \tag{8}$$

Ze は標的原子の核電荷，$\boldsymbol{r}$ はこの核から見た入射粒子の位置ベクトル，$\boldsymbol{r}_j$ は原子内 j 番目の電子(全部でN個あるとする)の位置ベクトルである。これから 4 章の(5)によって $U_{\alpha\beta}$ を作るとき，φ_α と φ_β が直交することに注意すれば，(8)の第一項は非弾性散乱には寄与しないことがわかる。第二項を 4 章の(5)に入れて積分計算をし，それをさらに(1)に代入して散乱振幅 f を求めるのに，まず素姓の知れた $\boldsymbol{r}$ についての積分を先にやっ

てしまうことにする。すなわち

$$I \equiv \int \exp(i\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{r})\frac{1}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_j|}d\boldsymbol{r} \qquad (9)$$

$$\boldsymbol{K}=\boldsymbol{k}_0-\boldsymbol{k}_\alpha \qquad (10)$$

という積分をまず計算する。(9)を計算するには $\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_j\equiv\boldsymbol{s}$ を積分変数にとるのが便利である。そこでまず角度についての積分をしてしまうと

$$I=\exp(i\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{r}_j)\int\exp(i\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{s})\frac{1}{s}d\boldsymbol{s}$$
$$=\exp(i\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{r}_j)\frac{4\pi}{K}\int_0^\infty \sin Ks ds$$

となるが，残された s についての積分は確定値をもたない。これは，入射波および散乱波に対し無限に広がる平面波という数学的に単純化された極限の波動関数を用いていることに原因がある。実際の波動関数は確定した波数ベクトル $\boldsymbol{k}$ をもつものではなく，狭いかもしれないがある領域内の $\boldsymbol{k}$ をもつ波を重ね合わせた波束になっているであろう。入射波の $\boldsymbol{k}_0$，散乱波の $\boldsymbol{k}_\alpha$ がそのように幅をもてば，I 積分の中の $\boldsymbol{K}$ も幅をもつ。そこで s についての積分はつぎのようなものでおきかえるのがよい。

$$\int_0^\infty \sin Ks ds \longrightarrow \frac{1}{2\Delta K}\int_0^\infty ds\int_{K-\Delta K}^{K+\Delta K}\sin qs dq=\frac{1}{2\Delta K}\log\left|\frac{K+\Delta K}{K-\Delta K}\right|$$

ΔK は十分小さいとして $\Delta K\to 0$ の極限をとると有限確定値 $1/K$ を得る。したがって

$$I=4\pi\exp(i\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{r}_j)/K^2 \qquad (11)$$

Bethe(ベーテ)はこのようにして 1930 年につぎの公式を得た。

$$f(0\to\alpha;\hat{\boldsymbol{k}}_\alpha)=-\frac{2\mu}{\hbar^2}\frac{ze^2}{K^2}\int\cdots\int\varphi_\alpha{}^*(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2,\cdots,\boldsymbol{r}_N)\left\{\sum_{j=1}^N\exp(i\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{r}_j)\right\}$$
$$\times\varphi_0(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2,\cdots,\boldsymbol{r}_N)d\boldsymbol{r}_1d\boldsymbol{r}_2\cdots d\boldsymbol{r}_N \qquad (12)$$

これ以上の計算は φ_0, φ_α の具体的な関数形を与えなければできない。あと一般的にいえることは $(k_\alpha/k_0)|f(0\to\alpha;\ \hat{\boldsymbol{k}}_\alpha)|^2$ で微分断面積が与えられ，それを散乱方向 $\hat{\boldsymbol{k}}_\alpha$ について積分すればこの非弾性衝突 $0\to\alpha$ の全断面積が得られるということである。入射方向 $\hat{\boldsymbol{k}}_0$ から測って散乱方向を表わす座標の角成分を θ,φ とすると $d\hat{\boldsymbol{k}}_\alpha=d(-\cos\theta)d\varphi$ である。もし散乱が入射方向のまわりで軸対称なら $|f|^2$ は φ によらないので φ についての積分をしてしまうところまでやれるが，一般にはそうなっていない。

例として水素原子の $1s\to2p$ 励起を考えよう。さらに簡単のため K の

小さい領域に話を限ることにする。すると(12)の積分は近似的に

$$\int \varphi_{2p}{}^*(\boldsymbol{r}_1)(1+i\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{r}_1)\varphi_{1s}(\boldsymbol{r}_1)d\boldsymbol{r}_1$$

となる。付録 A-1 に具体的な形を与えてあるように φ_{1s} は一つにきまっているが φ_{2p} には三つの独立なものがあるので，そのどれにするのかを指定しなければならない。水素以外でも原子の全軌道角運動量が初期状態か最終状態かその両方で 0 でないときには同じような自由度が残る。上述の水素の場合に話を戻すと，$2p$ 状態の三つの独立な関数はある共通の r_1 の関数にそれぞれ x_1/r_1, y_1/r_1, z_1/r_1 を掛けた形にとっておくことができる。一方 φ_{1s} は r_1 だけの関数で角度によらない。もし $2p$ のうち x 方向にのびたもの（x_1/r_1 に比例する波動関数で表わされる）の励起確率がほしいとすると，積分の際 $\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{r}_1=K_xx_1+K_yy_1+K_zz_1$ のうち K_xx_1 の項だけが生き残るから，積分は K_x に比例することになる。これは一般に θ, φ 両方に依存する。入射方向を z 軸にとれば，$(k_0)_x=0$ なので $K_x=-(k_\alpha)_x=-k_\alpha\sin\theta\cdot\cos\varphi$ となる。この一例でもわかるように，散乱振幅 f は一般に φ にも依存する。ところがもし $2p$ のうちのどの状態にいくかは別にどうでもよく，$2p$ にいくもの全体の確率が知りたいというのであれば（そのような場合も少なくない），微分断面積を上記の三つの独立な最終状態で加えたものだけが必要である。その結果は $K_x{}^2+K_y{}^2+K_z{}^2=K^2$ を含むが，もう K_x, K_y 等のおのおのには直接よらない。(2)のすぐ下で述べたように K^2 は座標のとり方によらず散乱角 θ だけできまり φ によらない。

以上は特別の一例についての話であったが，ここに得られた結論はもっと一般的に成り立つ。初期状態が 0 でない全軌道角運動量をもつときには，その独立な向きについて平均すればよい。最終状態については上述の水素の $2p$ のときのように，可能な独立状態について確率の和を求めればよい。そうすれば微分断面積は K の関数（したがって θ の関数）ではあっても，φ にはよらなくなる。$|f|^2$ にこのような操作を施して K だけの関数にしたものを $<|f|^2>$ と書くことにしよう。$|f|^2$ 以外の量についても初期状態の角運動量の向き（磁気量子数で代表される）で平均し最終状態の角運動量の向きで加え合わせたものは $<\ \ >$ で囲んで明示することにする。以上の議論と，(2)のすぐあとに示した関係式から出る $d(-\cos\theta)=KdK/k_0k_\alpha$ とから

$$\sigma(0\to\alpha)=2\pi\frac{k_\alpha}{k_0}\int<|f(0\to\alpha\,;\,\hat{\boldsymbol{k}}_\alpha)|^2>\frac{KdK}{k_0k_\alpha}$$

$$=8\pi\left(\frac{\mu ze^2}{\hbar^2}\right)^2\frac{1}{k_0{}^2}\int_{k_0-k_\alpha}^{k_0+k_\alpha}<|\varepsilon_{\alpha 0}|^2>\frac{dK}{K^3} \tag{13}$$

$$\varepsilon_{\alpha 0}\equiv\int\cdots\int\varphi_\alpha{}^*(\boldsymbol{r}_1,\ \cdots,\ \boldsymbol{r}_N)\left\{\sum_j\exp(i\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{r}_j)\right\}\varphi_0(\boldsymbol{r}_1,\ \cdots,\ \boldsymbol{r}_N)d\boldsymbol{r}_1\cdots d\boldsymbol{r}_N \tag{14}$$

水素原子の励起　実例として基底状態にある水素原子を $2s$ および $2p$ 状態に励起する衝突の微分断面積を求めると

$$\frac{k_{2s}}{k_{1s}}|f(1s\to 2s)|^2=\frac{k_{2s}}{k_{1s}}\frac{128a_0{}^2}{\left(K^2a_0{}^2+\frac{9}{4}\right)^6} \tag{15}$$

$$\frac{k_{2p}}{k_{1s}}<|f(1s\to 2p)|^2>=\frac{k_{2p}}{k_{1s}}\frac{288}{K^2\left(K^2a_0{}^2+\frac{9}{4}\right)^6} \tag{16}$$

この二つの断面積をくらべると，$2p$ 励起の方に K^{-2} の因子のあるのが大きな違いで，このために $K\to 0$ のとき(15)は有限なのに(16)はどんどん大きくなる。この違いが(13)の積分断面積にも反映し，とくに下限 k_0-k_α が小さくなるほど差が顕著になるであろう。一定の励起に対しては励起エネルギーが一定なので，入射速度，したがって k_0+k_α が増すにつれ k_0-k_α が小さくなることは前にも述べた($2s$，$2p$ は励起エネルギーが同じなので積分下限 k_0-k_α も等しい)。だから積分した $2s$，$2p$ 励起断面積の比は高いエネルギーにいくほど小さくなることが予想される。事実，計算によると，衝突エネルギーが十分大きくなったときに，$2s$ 励起断面積は $2p$ 励起断面積よりずっとすみやかに 0 に近づく。

5-2　一般化された振動子強度

Born 近似の議論ではしばしばつぎのような次元のない量を導入する。

$$F_{mn}(K)=(E_n-E_m)\frac{2m_e}{\hbar^2}\frac{<|\varepsilon_{nm}(K)|^2>}{K^2}$$
$$=\frac{E_n-E_m}{R}\frac{<|\varepsilon_{nm}(K)|^2>}{a_0{}^2K^2} \tag{17}$$

m_e は電子の質量，$R=e^2/2a_0\simeq 13.6\,\mathrm{eV}$ は Rydberg(リュードベリ)エネルギーとよばれ，ほぼ水素原子の電離エネルギーである。(17)で定義される量がもつ重要な性質の一つは，$K\to 0$ の極限で光学的振動子強度 f_{mn} [付録 A-4 の(54)参照] になるということである。このほかすぐあとで述

べるように f_{mn} と同じ総和則が成り立つ。それで $F_{mn}(K)$ のことを**一般化された振動子強度**(generalized oscillator strength)とよぶ。$K\to\infty$ では(14)でわかるように被積分関数の中の指数関数がはげしく振動してしまうことになるので積分は急速に0に近づく。

総和則(sum rule) ここで総和則について述べておこう。それはあらゆる可能な終状態で加えると

$$\sum_n F_{mn}(K)=N \text{（原子内電子の総数）} \tag{18}$$

になるというものである。このほかに状態の組 (m,n) できまるある量を $F_{mn}(K)$ に掛けてから n で加えたものがきまった値になるという形の総和則もある。ここでは公式(18)を一電子原子の場合について証明しておくことにしよう。

一つの電子(位置ベクトル $\boldsymbol{r}$)が与えられたポテンシャル場 $V(\boldsymbol{r})$ の中で運動しているとする。その二つの定常状態を φ_m, φ_n とすると

$$\left\{-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2+V(\boldsymbol{r})-E_m\right\}\varphi_m(\boldsymbol{r})=0$$

$$\left\{-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2+V(\boldsymbol{r})-E_n\right\}\varphi_n(\boldsymbol{r})=0$$

少なくとも E_m の方はとびとびの固有値(束縛状態に対応)で, φ_m は遠方ですみやかに0になり, したがって φ_m やその微分を含む遠方での表面積分は0になるとする。第一式に $\varphi_n{}^*$, 第二式の複素共役式に φ_m を左から掛けて差をとり, さらに $e^{i\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{r}}$ を掛けて積分すると

$$(E_n-E_m)\int\varphi_n{}^*\varphi_m e^{i\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{r}}d\boldsymbol{r}=\frac{\hbar^2}{2m_e}\int(\varphi_n{}^*\nabla^2\varphi_m-\varphi_m\nabla^2\varphi_n{}^*)e^{i\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{r}}d\boldsymbol{r}$$

いま $\boldsymbol{K}$ の方向に x 軸をえらべば $\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{r}=Kx$ で, 上式の右辺を部分積分することにより

$$\text{（上式右辺）}=-\frac{\hbar^2}{2m_e}iK\int\left(\varphi_n{}^*\frac{\partial\varphi_m}{\partial x}-\varphi_m\frac{\partial\varphi_n{}^*}{\partial x}\right)e^{iKx}d\boldsymbol{r}$$

$$=\frac{\hbar^2}{2m_e}\left(-2iK\int\frac{\partial\varphi_m}{\partial x}\varphi_n{}^*e^{iKx}d\boldsymbol{r}+K^2\int\varphi_m\varphi_n{}^*e^{iKx}d\boldsymbol{r}\right)$$

そこで得られた式の両辺にさらに $\left(\int\varphi_n{}^*\varphi_m e^{i\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{r}}\right)^*\cdot 2m_e/\hbar^2K^2$ を掛け n で加えると

$$\sum_n F_{mn}(K)=\frac{2m_e}{\hbar^2}\frac{1}{K^2}\sum_n(E_n-E_m)\left|\int\varphi_n{}^*\varphi_m e^{iKx}d\boldsymbol{r}\right|^2$$

$$=\frac{1}{K^2}\sum_n\left(-2iK\int\frac{\partial\varphi_m}{\partial x}\varphi_n{}^*e^{iKx}d\boldsymbol{r}+K^2\int\varphi_n{}^*\varphi_m e^{iKx}d\boldsymbol{r}\right)\int\varphi_m{}^*\varphi_n e^{-iKx}d\boldsymbol{r}$$

完全性† を用いると

$$=-2i\frac{1}{K}\int\frac{\partial\varphi_m}{\partial x}\varphi_m{}^*d\boldsymbol{r}+\int|\varphi_m|^2d\boldsymbol{r}$$

少なくとも原子の場合 φ_m は中心に関する空間反転で偶関数か奇関数，つまり一定の**偶奇性**(パリティ, parity)をもっているから，$\varphi_m{}^*$ と $\partial\varphi_m/\partial x$ とは逆の偶奇性になり，その積の積分は 0 になる。他方第二項は 1 であるから $\sum_n F_{mn}(K)=1$ が証明されたことになる。なお以上の証明では m, n は $1s$, $2p$ などでなく，さらに磁気量子数まで含めたものになっている。この結果に先に行なった平均操作 $<\ \ >$ を施せば(17)の $F_{mn}(K)$ についても同じ総和則が成り立つことがわかる。

励起断面積とその漸近形　さて，一般化された振動子強度を用いると，Born 近似の励起断面積はつぎのように書ける。

$$\sigma(0\to\alpha)=\frac{8\pi}{k_0{}^2}\left(\frac{\mu}{m_e}\right)^2z^2\frac{R}{E_\alpha-E_0}\int_{k_0-k_\alpha}^{k_0+k_\alpha}F_{0\alpha}(K)\frac{dK}{K}\tag{19}$$

微分断面積は

$$\frac{k_\alpha}{k_0}<|f(0\to\alpha\,;\,\hat{\boldsymbol{k}}_\alpha)|^2>=\frac{k_\alpha}{k_0}\frac{4R}{E_\alpha-E_0}\left(\frac{\mu}{m_e}\right)^2z^2\frac{F_{0\alpha}(K)}{K^2}\tag{20}$$

で与えられる。したがって，ある入射エネルギー(Born 近似がよく成り立つほどに高いエネルギー。励起の種類にもよるが電子入射なら数百 eV から上)で微分断面積を角度の関数として求めると，その測定値から $F_{0\alpha}(K)$ を得ることができる。いったん $F_{0\alpha}(K)$ が得られたら，ほかのエネルギーでの励起断面積は(19)により K での積分を一つやるだけの手間で計算される。

エネルギーの保存則から考えてみてわかるように，初期状態での相対運動のエネルギーが $E_\alpha-E_0$ より小さくては励起 $0\to\alpha$ は起こり得ない。(19)においても，入射エネルギーが高い方からこの最小エネルギー $E_\alpha-E_0$ に近づくと k_α が限りなく小さくなり，積分領域が 0 に近づき，断面積はちょうど入射エネルギーが $E_\alpha-E_0$ に等しくなったところで 0 になる。ここから逆にエネルギーを上げていくと $\sigma(0\to\alpha)$ が増していくが，すぐあとで見るように十分高いエネルギーでは $\sigma(0\to\alpha)$ は再びへりだす。したがってどこか途中で極大をもつはずである。通常 Born 近似の励起断面積は一つの極大をもつ。

† $\sum_n\varphi_n{}^*(\boldsymbol{r})\varphi_n(\boldsymbol{r}')=\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')$

エネルギーが増していくと(19)の積分の上限は限りなく大きくなる。$F_{0\alpha}(K)/K$ は K の大きなところで急速に0に近づくから，ある程度以上入射エネルギーが大きくなれば積分上限を∞にしておいても大きなあやまりは生じない。他方下限 k_0-k_α は限りなく小さくなるが，これを0としてしまうことに注意を要する。光学的に許された励起では

$$F_{0\alpha}(K) \xrightarrow{K\to 0} f_{0\alpha} \neq 0$$

であるから(19)の下限を0としてしまうと対数的に発散してしまう。k_0-k_α は小さくても有限であるとしておかなければならない。これに反し光学的に禁止されている励起では

$$F_{0\alpha}(K) \xrightarrow{K\to 0} 0$$

なので，積分下限は0としてもよい。そこでエネルギーの高いところでの断面積の漸近形は，積分変数を $2dK/K \to d\log(K^2a_0{}^2)$ として

$$\sigma(0\to\alpha) \longrightarrow \frac{4\pi}{k_0{}^2}\left(\frac{\mu}{m_e}\right)^2 z^2 b_{0\alpha} = 4\pi a_0{}^2 z^2 \frac{R}{T} b_{0\alpha} \quad (\text{光学的に禁止された励起})$$

$$T = \frac{m_e}{\mu}\cdot\frac{\hbar^2 k_0{}^2}{2\mu}, \qquad b_{0\alpha} = \frac{R}{E_\alpha - E_0}\int_{-\infty}^{\infty} F_{0\alpha}(K)\, d\log(K^2 a_0{}^2) \tag{21}$$

T は入射粒子と同じ速度をもつ電子の運動エネルギーである。$b_{0\alpha}$ はどの励起かを指定すればきまってしまう定数であるから，高エネルギーでの光学的禁止励起の断面積は入射エネルギーに反比例することがわかる。

つぎに光学的に許されているものの励起断面積の漸近形を求めるために，積分をつぎのように変形する。

$$\begin{aligned}2\int_{k_0-k_\alpha}^{\infty} F_{0\alpha}(K)\frac{dK}{K} &= 2\int_{k_0-k_\alpha}^{1/a_0} F_{0\alpha}(K)\frac{dK}{K} + 2\int_{1/a_0}^{\infty} F_{0\alpha}(K)\frac{dK}{K}\\ &= 2\int_{k_0-k_\alpha}^{1/a_0} f_{0\alpha}\frac{dK}{K} - 2\int_{k_0-k_\alpha}^{1/a_0}\{f_{0\alpha}-F_{0\alpha}(K)\}\frac{dK}{K} + 2\int_{1/a_0}^{\infty} F_{0\alpha}(K)\frac{dK}{K}\end{aligned}$$

第二の積分は $K\to 0$ で被積分関数が発散しないので下限を0とおいてよい。第一の積分は

$$f_{0\alpha}\log(K^2a_0{}^2)\Big|_{K=k_0-k_\alpha}^{K=1/a_0} = -f_{0\alpha}\log\{(k_0-k_\alpha)^2 a_0{}^2\}$$

であるが

$$k_0 - k_\alpha = \frac{2\mu}{\hbar^2}\,\frac{E_\alpha - E_0}{k_0 + k_\alpha} \simeq \frac{\mu}{\hbar^2 k_0}(E_\alpha - E_0)$$

$$\begin{aligned}(k_0-k_\alpha)^2 a_0{}^2 &\simeq \frac{\mu^2 a_0{}^2}{\hbar^4 k_0{}^2}(E_\alpha - E_0)^2 = \frac{m_e a_0{}^2}{2\hbar^2}\,\frac{(E_\alpha - E_0)^2}{T}\\ &= \frac{a_0}{2e^2}\,\frac{(E_\alpha - E_0)^2}{T} = \frac{(E_\alpha - E_0)^2}{4TR}\end{aligned}$$

であるから，

$$2\int_{k_0-k_\alpha}^{\infty} F_{0\alpha}(K)\frac{dK}{K} \simeq -f_{0\alpha}\left\{\log\frac{R}{4T}+\log\frac{(E_\alpha-E_0)^2}{R^2}\right\}$$
$$-f_{0\alpha}\int_{-\infty}^{0}\left\{1-\frac{F_{0\alpha}(K)}{f_{0\alpha}}\right\}d\log(K^2a_0^2)+f_{0\alpha}\int_0^{\infty}\frac{F_{0\alpha}(K)}{f_{0\alpha}}d\log(K^2a_0^2)$$

ここで $\log(R/4T)$ を含む項以外はすべて標的の性質だけできまってしまうので，適当な定数 $c_{0\alpha}$ を導入して

$$2\int_{k_0-k_\alpha}^{\infty} F_{0\alpha}(K)\frac{dK}{K} \simeq -f_{0\alpha}\log\frac{R}{4T}+f_{0\alpha}\log c_{0\alpha}$$
$$=f_{0\alpha}\log\frac{4c_{0\alpha}T}{R}$$

と書くことができる。したがって(19)は高エネルギーで

$$\sigma(0\to\alpha) \longrightarrow \frac{4\pi}{k_0{}^2}\left(\frac{\mu}{m_e}\right)^2 z^2\frac{R}{E_\alpha-E_0}f_{0\alpha}\log\frac{4c_{0\alpha}T}{R} \qquad \left(\begin{array}{c}\text{光学的に許}\\ \text{された励起}\end{array}\right)$$
$$=4\pi a_0{}^2z^2\frac{R}{T}\cdot\frac{R}{E_\alpha-E_0}f_{0\alpha}\log\frac{4c_{0\alpha}T}{R} \tag{22}$$

この結果を光学的に禁止された励起の断面積(21)とくらべると，対数関数がはいっているだけ(22)が高エネルギーでゆるやかに減少することがわかる。なお，入射粒子の速度が光速度に近くなれば，本書で無視してきた相対論による補正が必要になることをつけ加えておこう。

標的が基底状態（1s）にある水素原子である場合には終状態のうち軌道角運動量が $l=1$ であるものだけが光学的に許される励起になるから（付録 A-4 参照），(21)，(22) をまとめて

$$\sigma(1s\to nl) \longrightarrow 4\pi a_0{}^2z^2\frac{R}{T}\left(\frac{R}{E_\alpha-E_0}f_{1s,nl}\log\frac{4T}{R}\cdot\delta_{l1}+b_{nl}\right) \tag{23}$$

と書いておくことができる。表 **5·1** に $f_{1s,nl}$ と b_{nl} のいくつかの数値を示す。

電子衝突とイオン衝突の関係　さて，これらの漸近形をみるといずれも T の関数になっており，入射粒子の質量がはいっていない。すなわち入射速度の関数として断面積の漸近形を見れば，入射粒子が電子でも陽子でも変わりないことになる。もし入射粒子が α 粒子ならば z^2 によって 4 倍になるだけの違いである。このようなことは漸近形に移る前の(19)ではどの程度成り立っているであろうか。まず(19)で積分の外にある因子は $\hbar k_0/\mu$ が入射速度になるので速度だけの関数になることは明らかである。積分の中身は標的原子だけできまってしまうので，上下限だけが問題になる。積

表 5・1 水素原子の振動子強度 $f_{1s,nl}$ (Green 他, 1957)と(23)式の b_{nl}(Inokuti, 1966)

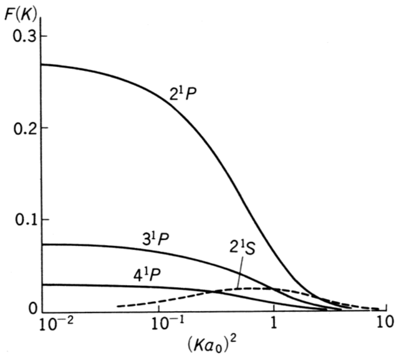
nl	$f_{1s,nl}$	b_{nl}
2s	0	0.1110
2p	0.4162	−0.4978
3s	0	0.0220
3p	0.0791	−0.0632
3d	0	0.0170
4s	0	0.0082
4p	0.0290	−0.0199
4d	0	0.00803
4f	0	0.00012

分に最も大きく寄与するのは下限付近であろうから，上限 k_0+k_α がある程度大きくなったらそれを∞としてしまうことによる誤差はそう大きくないだろう。下限は

$$k_0-k_\alpha=\frac{1}{\hbar}(\mu v_0-\mu v_\alpha)=\frac{1}{\hbar}\left[\mu v_0-\sqrt{2\mu\left\{\frac{\mu v_0{}^2}{2}-(E_\alpha-E_0)\right\}}\right]$$
$$\simeq\frac{E_\alpha-E_0}{\hbar v_0}+\frac{(E_\alpha-E_0)^2}{2\mu\hbar v_0{}^3} \tag{24}$$

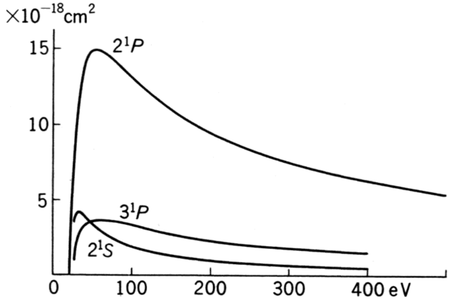
となるので，入射エネルギーが励起エネルギーより十分大きい $\left(\frac{1}{2}\mu v_0{}^2\gg E_\alpha-E_0\right)$ という条件を満たすときにだけ(24)の第二項が第一項にくらべて省略できて，積分下限が入射粒子の質量にほとんどよらなくなる。

Born 近似の数値例として，He 原子のいくつかの励起について一般化された振動子強度と電子衝突の場合の断面積を 5・1，5・2 図に示す†。



5・1 図 He 原子の一般化された振動子強度 (Kim and Inokuti, 1968, 1969)

† 原子の電子状態を指定する記号については付録 A 参照。



5・2 図　Born 近似で計算した励起断面積の例。電子衝突で He 原子を励起する場合。(Bell 他，1969)

5-3 電　　離

荷電粒子の衝突による原子の電離は励起の一種で，普通の励起と違うのはただ原子の最終状態で一つ(多重電離なら数個)の電子が自由になってとび出していくことだけだと考えることができる。そこで(13)，(14)の φ_α としてそのような「自由電子＋イオン」の状態の原子の波動関数を用いることによって電離に対する Born 近似が得られる。原子の最終状態は残されたイオンの電子状態を表わす量子数(これをまとめて ξ と書いておこう)ととび出した電子が最終的にもつ波数ベクトル $\boldsymbol{\kappa}$ とで指定される。とび出す電子については $\boldsymbol{\kappa}$ の絶対値 κ のかわりにエネルギー $\epsilon=\hbar^2\kappa^2/2m_e$ を，$\boldsymbol{\kappa}$ の方向を指定するのをやめて角運動量の量子数 l, m によって最終状態を指定することもあり，目的に応じて使いよい関数系で **4** 章の(2)の連続スペクトルの部分の展開を行なっておけばよい。

励起の場合，衝突速度が増すにつれて光学的禁止遷移の断面積は光学的許容遷移の場合よりも速く小さくなることがわかっている［(21)，(22)］が，このことは電離にもあてはまる。すなわち，出ていく電子の状態を ϵ, l, m で指定したときの l, m については，光学的選択規則によってどの値が選択的に重要になるかがきまる。たとえばはじめ原子内で s 軌道にある電子が電離によってとびだすときには，$l=1$ (p 波)にいくものが圧倒的に多い。このことからまた，電離断面積の漸近形が(21)でなく(22)の型になることが結論される。

さて，もし出ていく電子を表わすのにベクトル $\boldsymbol{\kappa}$ を用いることとし，し

たがって標的の最終状態の波動関数を

$$\int \varphi^*_{\kappa\xi}(\boldsymbol{r}_1 \cdots \boldsymbol{r}_N)\varphi_{\kappa'\xi'}(\boldsymbol{r}_1 \cdots \boldsymbol{r}_N)d\boldsymbol{r}_1 \cdots d\boldsymbol{r}_N=\delta_{\xi\xi'}\delta(\boldsymbol{\kappa}-\boldsymbol{\kappa}') \quad (25)$$

で規格化しておくと 4 章の(2)で連続スペクトルの部分は $\sum_{\xi}\int F_{\kappa,\xi}(\boldsymbol{r})\times \varphi_{\kappa,\xi}(\boldsymbol{r}_a)d\boldsymbol{\kappa}$ の形になる。この $F_{\kappa,\xi}$ の漸近形から計算される微分断面積は，入射粒子が散乱後出ていく方向の分布をあたえるほか，$\boldsymbol{\kappa}$ のベクトル空間で単位体積あたりの微分断面積にもなっており，これらについて積分したものがふつうの電離断面積になる。高エネルギー荷電粒子が物質中を走るときの作用を理解するには，電離でとびだした電子がどのくらいのエネルギーをもち，したがってその電子がその後どのくらいの範囲の各種過程を引き起こすことができるかを知ることが必要である。このような目的には電離の際とびだす電子のエネルギー分布を正しく知ることが不可欠である。あとで述べるように，水素原子の電離では Born 近似の計算が正確にできていて，それによると表 5·2 に示すようにとびだす電子の大部分は 30 eV 以下で，100 eV をこえるものはわずかである。これは入射粒子のエネルギーが大きくなってもそれほど変わらないことが注目される。

さて以上のような Born 近似では散乱された荷電粒子が平面波で遠去かるとし，一方とびだした電子は残されるイオンの引力を感じながら去っていくとしている。このような扱いは，散乱された荷電粒子がとびだした電子よりもすみやかに遠くへ去るときにはよさそうであるが，逆に放出電子

表 5·2　電子衝突で水素原子を電離させたときとびだす 2 次電子のエネルギー分布†(%)

2 次電子エネルギー (eV)	入射電子エネルギー (keV)				
	1	10	10^2	10^3	10^5
0 ～ 3.4	33.0	35.4	37.3	38.9	41.4
3.4～ 6.8	17.9	18.5	19.0	19.5	20.3
6.8～ 13.6	17.9	17.7	17.7	17.7	17.8
13.6～ 27.2	13.7	12.7	12.2	11.7	11.0
27.2～ 40.8	5.3	4.7	4.3	4.0	3.5
40.8～ 68.0	5.5	4.6	4.0	3.5	2.7
68.0～136.0	4.1	2.3	3.1	2.5	1.8
136.0 以上	2.5	3.1	2.6	2.2	1.4

† Born 近似 [H. Bethe: Handbuch der Physik 24 Part 2(1933)273-560 から]

の方が速く走り去るときには実状に合わないことになる。実験や表5・2のような計算によると，入射粒子のエネルギーがいくら大きくても電離でとびだす電子の大多数はせいぜい数十 eV であるから，少なくともこの程度の電子の速度よりは速く荷電粒子が走り去ることが Born 近似を成り立たせるために必要になってくる。扱いが最もやっかいになるのは低エネルギー電子衝突でかろうじて電離が起こるような場合である。この場合は，エネルギーをいくらも もたず よたよたした 二つの電子が 去っていくことになるが，電子が軽いこともあって電子同士の斥力により著しく波動関数をゆがめながら出ていくであろう。さらに二つの電子は区別不可能な粒子であって波動関数の反対称性をとり入れた交換効果も考慮しなければならない。

さて Born 近似が使えるなら，励起のときにならって一般化された振動子強度が定義できる。電子がとびだす方向にとくに関心がなければ方向だけについて積分してしまうこともできる。以下そのようにし，また $\boldsymbol{\kappa}$ よりもわかりやすいエネルギー ϵ を用いて出ていく電子の状態を指定することにしよう。したがって原子の終状態 φ_α としては(25)とは少し規格化の違う

$$\int \varphi^*_{W,\hat{\boldsymbol{\kappa}},\varepsilon}(\boldsymbol{r}_1 \cdots \boldsymbol{r}_N)\varphi_{W',\hat{\boldsymbol{\kappa}}',\varepsilon'}(\boldsymbol{r}_1 \cdots \boldsymbol{r}_N)=\delta_{\varepsilon\varepsilon'}\delta(\hat{\boldsymbol{\kappa}}-\hat{\boldsymbol{\kappa}}')\delta(W-W') \qquad (26)$$

となるようなものを用いる。$\hat{\boldsymbol{\kappa}}$ は $\boldsymbol{\kappa}$ 方向の単位ベクトルで電子が出ていく方向を指定する。また W は励起の場合の式(17)の E_n-E_m に相当するもので，1章の(29)の $\Delta E\equiv I+E_X+\epsilon$ のことである。これを用いると W ～$W+dW$ の間の連続スペクトル領域の励起に相当する一般化された振動子強度は，

$$dF_{W,\varepsilon;0}(K)=\frac{I+E_X+\varepsilon}{R}\,\frac{dW}{a_0{}^2K^2}\int d\hat{\boldsymbol{\kappa}}<|\varepsilon_{W,\hat{\boldsymbol{\kappa}},\varepsilon;0}(K)|^2>, \qquad (27)$$

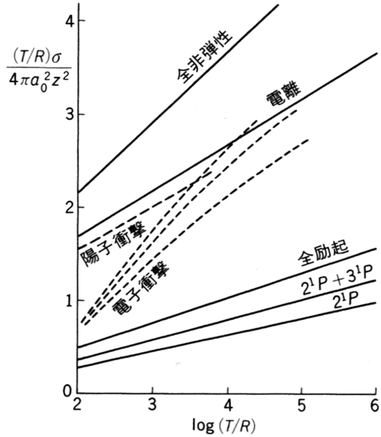
$$\varepsilon_{W,\hat{\boldsymbol{\kappa}},\varepsilon;0}(K)=\int\cdots\int \varphi^*_{W,\hat{\boldsymbol{\kappa}},\varepsilon}(\boldsymbol{r}_1\cdots\boldsymbol{r}_N)\Big\{\sum_j \exp(i\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{r}_j)\Big\}$$
$$\times\varphi_0(\boldsymbol{r}_1\cdots\boldsymbol{r}_N)d\boldsymbol{r}_1\cdots d\boldsymbol{r}_N \qquad (28)$$

となる。5-2 で導いた $F(K)$ の総和則(18)はこのような電離状態の $F(K)$ の W についての積分を含めて成り立つものである。水素原子の電離では終状態の関数 $\varphi_{W,\hat{\boldsymbol{\kappa}}}$ が正確にわかっていて(27)が解析的に求められ

$$\frac{dF_{W;0}(K)}{dW}=\frac{2^7(W/R^2)\{(Ka_0)^2+(W/R)/3\}}{\{(K+\kappa)^2a_0{}^2+1\}^3\{(K-\kappa)^2a_0{}^2+1\}^3[1-\exp\{-2\pi/(\kappa a_0)\}]}$$
$$\times\exp\left[-\frac{2}{\kappa a_0}\tan^{-1}\left\{\frac{2\kappa a_0}{(Ka_0)^2-(\kappa a_0)^2+1}\right\}\right] \qquad (29)$$

となる。ここで $\tan^{-1}$ は0と π の間の値をとるものとする。

水素以外の原子では解析関数の形にまとまった波動関数が得られていないうえに，数値的に求めたものも精度の高いものがまだ十分にはそろっていないのが障害となる。基底状態の関数 φ_0 を求めるだけでもしばしば大変な労力を要するのに，終状態となるとイオンによる低速電子の散乱問題の解に相当するからそれを求めることは相当やっかいである。それをさまざまな W や，出ていく方向について求めなければならないことは精度のよい電離断面積を求めるうえに大きな障害となる。このために入射荷電粒子が十分に速いときはBorn近似で計算すればよいとはいっても，実際に得られた断面積がどの程度信用できるかについては不安を感じることが多い。ただし入射速度が十分高くて，Born断面積の漸近形が使える場合には，直接電離状態の波動関数を出さずに電離断面積を推定することが可能である。すなわち，全非弾性衝突の断面積 σ_{in} から全励起断面積 σ_{ex} を引き去って，電離断面積 σ_{ion} を出すというやり方である。すでに(21)，(22)で示したように個々の励起断面積の漸近形ははなはだ簡単な形になっている。これを電離まで含めたすべての非弾性衝突で加えて σ_{in} を求めることは $F(K)$ の性質を上手に使うことによって可能となる。つぎに σ_{ex} を求めるには無数のとびとびの励起準位について(21)や(22)を加えなければならないが，その主要部分をなす若干の準位について精度の高い計算をしておけばあとはその結果の外挿でかなり正確に和が得られるものである。Inokuti(井口)と Kim(キム)(1969)はこのやり方で He での σ_{ex} を求め，前に求めてあった σ_{in} と組み合わせて σ_{ion} を推定した。このよう



5·3 図　He 原子の励起。電離断面積の漸近値(実線)。破線は陽子および電子衝突による電離断面積の実測値の例。(Inokuti and Kim, 1969)

にして求められた漸近的断面積を**5·3**図に示す。比較のために実測値の例を若干示した。絶対測定の困難を反映して理論とぴったりは合わず，実験値の間のくい違いもあるが，電子衝突ならば $\log(T/R)\simeq 4$（エネルギーにして 500～1000 eV の間）で漸近公式と一致してくるのに反し，質量の大きい陽子の衝突ではもっと低速で漸近形にのっているらしいことが見出される。

すでに述べたように電離の主要部分は光学的許容遷移であり，高速度衝突での断面積はまず(22)を連続スペクトル領域に拡張したものが

$$\sigma(W)=4\pi a_0{}^2z^2\frac{R^2}{T\cdot W}\frac{df}{dW}\log\frac{4c(W)T}{R} \tag{30}$$

となる。df/dW は単位エネルギー区間あたりの振動子強度である（W～$W+dW$ の間への遷移なら $\dfrac{df}{dW}dW$ となる）。(30)を W で積分したものが電離断面積 σ_{ion} になる。

$$\sigma_{\text{ion}}=\int_I^E\sigma(W)dW \tag{31}$$

E は衝突前の相対運動のエネルギーである。(30)を(31)に入れたものは

$$\sigma_{\text{ion}}=4\pi a_0{}^2z^2\frac{R}{T}M_{\text{i}}{}^2\log\frac{4c_{\text{i}}T}{R} \tag{32}$$

の形にまとめられる。ここで $M_{\text{i}}{}^2$, c_{i} は定数で，高速衝突での電離断面積はこの二つのパラメターの値によって指定されることになる。したがって適当な二つの入射エネルギーで σ_{ion} を正確に測定できれば，この漸近形が成り立つ範囲で他のエネルギーでの電離断面積を容易に推定できる。

電離断面積の経験式　電離断面積は高速衝突では(32)の形になることがわかった。衝突エネルギーを下げていくと断面積は次第に大きくなり，やがてあるところで極大になり，さらにエネルギーを下げると断面積は減少して電離のしきい値（電離エネルギー）で0になる。このような振舞いは，漸近形(32)を少し修正することによって近似的に式で表わすことができる。たとえば，電子衝突による原子や原子イオンの電離に対して核融合プラズマ研究などでよく用いられる Lotz（ロッツ）の経験式(1967)はつぎのような関数形をもつ。a_n, b_n, c_n を定数として，

$$\sigma'_{\text{ion}}=\sum_n a_n\zeta_n\frac{\log u_n}{T\cdot I_n}[1-b_n\exp\{-c_n(u_n-1)\}] \tag{33}$$

高温プラズマでは衝突する電子の平均エネルギーが大きいから，電離に際しては標的の最外殻にある電子だけではなく内殻の電子もとび出してくる

可能性がある。これらを区別するため添字 n をつけてある。どの電子軌道から出てくるかに応じて電離エネルギー I_n も変わる。ζ_n は n 殻にある電子の数であり，$u_n = T/I_n$ である。入射粒子が電子であるから T は入射電子エネルギーである。$u_n=1$ で n 殻に対する部分電離断面積は 0 となり，$u_n<1$ ではこの殻からの電離への寄与は(33)から除かれる。定数 a_n, b_n, c_n は電離断面積が既知の標的についてその値を最もよく再現するように決めておき，断面積が未知の標的における定数は内外挿によって推定する。

電離によって放出される二次電子のエネルギー分布については，前掲の水素での計算のほか水素様イオンなどで若干の計算があるがまだ十分よくわかっているとはいえない。(30)式に出てくる振動子強度 df/dW は同じ標的に光をあてたときの電離断面積に比例していることから，既知の光電離断面積を手がかりに高速衝突での二次電子のエネルギー分布をある程度推定することができる。実測も余り多くはないが，電子衝突による希ガス原子や N_2，O_2 の電離では，二次電子のエネルギー ϵ の分布がほぼ

$$\frac{1}{1+\left(\dfrac{\epsilon}{\zeta}\right)^{2.1}} \tag{34}$$

に比例していることが報告されている(Opal, Peterson, Beaty, 1971)。ζ は標的の種類によって変わるが，入射電子のエネルギーによっては余り変わらず，入射エネルギー 100eV あたりでは N_2 で $\zeta=12.7$eV，O_2 で $\zeta=17.5$eV である。

しきい値付近の電離断面積　高いエネルギーでの電離のことばかり議論してきたが，低エネルギー，とくに電離エネルギー I のすぐ上あたりの入射エネルギーでの断面積についても重要な話題が少なくない。重いイオンの衝突ではあまり低エネルギーになると断面積が小さくなりすぎて正確な測定が(不可能ではないにしても)やりにくいので，電子衝突に話を限ろう。入射電子エネルギー E が I をこえたところから電離がはじまるので，電離を詳しく調べることによって標的原子や分子の電離エネルギー I を実験的に決定できる。ところが電子線の中の電子には必ずいくらかのエネルギーのばらつきがあるのでそれだけ I の決定も不正確になる。ただ，もし $E-I$ が小さいところでの電離断面積がエネルギーの関数としてどのような形であるかがあらかじめわかっていると，それだけ正確に測定値を分析できる。この関数形については以前から多くの議論があるが，多くの人は中性

原子・分子から電子が一つとび出す単純な電離では I のすぐ上で

$$\sigma_{\text{ion}} \propto E-I \tag{35}$$

という1次依存性を信じてきた。ただ Wannier(ワニエ，1995，1955)は古典力学的考察に基づいて

$$\sigma_{\text{ion}} \propto (E-I)^{1.127} \tag{36}$$

という変わった依存性を示した。その導き方に疑問をもつ人が多くあまりかえりみられなかった。しかし実験精度が高まるにつれて(35)よりは(36)の方に近い測定結果も報告されるようになり，理論家の間でどちらが正しいかについて活発な議論がはじまった。その結果，量子力学においても念入りな計算をすれば(36)のような形になることが示された（Rau，1971；Peterkop, 1971)。この式はもっと一般的なイオンの電離の場合，すなわちあとに残されるイオンが Ze の電荷をもつような場合の式

$$\sigma_{\text{ion}} \propto (E-I)^{\frac{\mu}{2}-\frac{1}{4}}, \quad \mu=\frac{1}{2}\left(\frac{100Z-9}{4Z-1}\right)^{1/2} \tag{37}$$

で $Z=1$ とおくことによって得られる。

(36)，(37)の導出はここではやらないが，問題の複雑さをもう少し理解しておくために若干の考察をつけ加えておく。電離エネルギーをわずかに超えた程度の低いエネルギー E で入射電子がやってきて電離を起こしたとすると，散乱電子と放出された電子のどちらも極めてわずかな運動エネルギーしかもち出せない。両電子が残りのイオン(電荷 Ze)からある程度離れて，イオンの内部構造を問題にしなくてよい程度の距離にまで来たとき，その系のポテンシャル・エネルギーは，イオンから見た2電子の位置ベクトルをそれぞれ $\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2$ として

$$V(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2) = -\frac{Ze^2}{r_1} - \frac{Ze^2}{r_2} + \frac{e^2}{|\boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{r}_2|} \tag{38}$$

と書ける。エネルギーがわずかしか与えられていないので，2電子はポテンシャル・エネルギーが最も低くなる方向に集中的に出ていくであろう。r_1 と r_2 を固定した範囲内で考えるとそれは2電子が正反対の方向に出ていくことに相当し，そのとき(38)は

$$V(r_1, r_2) = -\frac{Ze^2}{r_1} - \frac{Ze_2}{r_2} + \frac{e^2}{r_1 + r_2} \tag{39}$$

となる。変数 r_1，r_2 を縦軸，横軸にとって $V(r_1, r_2)$ の等高線を描いてみるとすぐわかるように，この関数は $r_1=r_2$ に沿って尾根をもちその両側が落ち込んでいる。このため2電子のイオンからの距離 r_1，r_2 にいくら

かの差が生ずると，ポテンシャル・エネルギーの小さくなる方向へどんどん落ちていき，$r_1 \to 0$ または $r_2 \to 0$ となってしまう。つまり一方の電子はイオンに引き戻されてしまって電離は失敗に終わる。このように低エネルギーでは2電子間の相関が極めて重要であって，正反対方向にほとんど等しい速度で出ていく（$r_1 \cong r_2$ からわかる）ときに限って電離が実現する。入射エネルギーが増すにつれてこの制約が次第にゆるめられるが，その程度を詳細に調べることによって(36)，(37)が求められたのである。なお，(37)で $Z \to \infty$ とすると(35)に戻るが，これは圧倒的に強いイオンの引力があると電子間の斥力が無視されて電子相関が重要でなくなることに対応している。

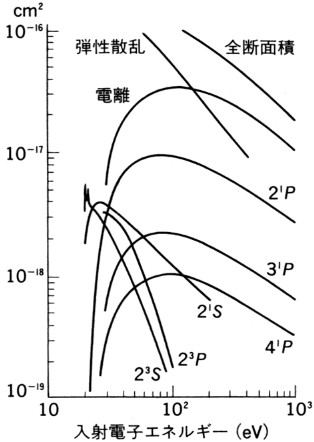
標的が多電子原子である場合，どの軌道にある電子がとび出すかで，それに要する最低エネルギー（しきい値）が変わってくる。経験式(33)ではそのことが考慮されている。それに対応して入射粒子が失うエネルギー $W = I + E_{\mathrm{X}} + \epsilon$ の E_{X}（残されるイオンの励起エネルギー）がいろいろ考えられる。このため電離と一口にいっても，いろいろなエネルギーではじまる多種の電離現象の総計がふつうに測定されている電離であり，それに伴って電離断面積も詳細に調べると新しい電離がはじまるエネルギーのところで折れ曲がることになる。もちろんこのような微細構造を見るためには，入射電子線として十分にエネルギーがよくそろったものを用いる必要がある。

自動電離（autoionization）　以上この節で述べてきた電離は，入射荷電粒子の通過によって一撃ではねとばされて電子が出てくるというタイプのものであった。このような直接電離のほかに自動電離する状態を経由しての電離がある。たとえば二つの電子が同時に高い励起軌道に上げられると，その一方が低エネルギー準位に戻るときはき出すエネルギーでもう一方の励起電子が自由になって外へとび出すことがある。すなわち，いったん衝突で特定の励起状態に落ち着き，若干の時間のあとで電離を起こす場合で，連続エネルギー領域の中にとびとびのエネルギーの準位が存在する例になっている。

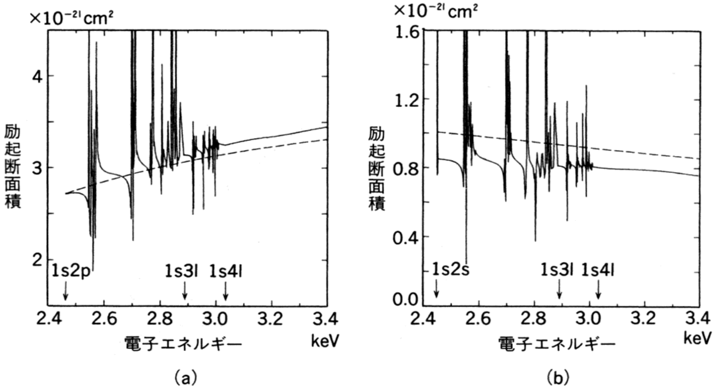
多電子原子の内殻電子が叩き出されたようなときは，外殻電子の一つが内殻に生じた空席にとび込み，そのとき余分になる大きなエネルギーによって別の外殻電子が自由になってとび出す Auger（オージェ）効果が可能である。このため結果的には一回の衝突で複数の電子が放出される多重電離が見られることになる。

5-4　原子・原子イオンの励起および電離断面積の例

理論的な話が続いたので，ここで断面積の実例を二，三掲げて，これまでの説明を補足する。まず，電子衝突による He 原子の励起・電離断面積のいくつかを 5･4 図に示す。基底状態から光学的許容遷移で励起される $n^1P(n=2,3,4)$ 状態の励起および電離の断面積は，いずれも 100 eV 付近に極大をもち，高エネルギー側でゆっくり減少している。(22) で示されるように $\frac{1}{T}\log T$ で代表される漸近形をもっている。励起(電離)に要するエネルギーが増すにつれて極大の位置が少しずつ高エネルギー側に移動している。つぎに n^1S 状態は 30 eV 以上で n^1P よりもやや大きい傾きで減少しているが，これは漸近形 (23) が $1/T$ に比例していることに対応する。一方，三重項状態(2^3S，2^3P など)は，しきい値のすぐ上 20～30 eV では一重項状態と同程度の断面積をもつが，そのあと急速に小さくなってしまう。これは，三重項状態の励起が電子交換を通じて起こっているためである(次章参照)。

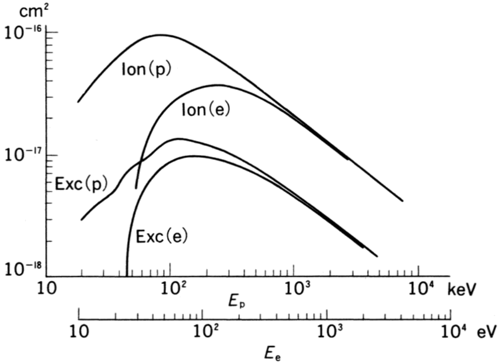


5･4 図　電子と He 原子の衝突断面積(2^1P 等はそれぞれの状態の励起断面積)



5•5 図　電子衝突による S^{14+} イオンの励起の断面積(計算値)
a：　$1s2p^1P$ の励起　　　b：　$1s2s^1S$ の励起
(宮崎大学　中崎忍氏提供)

つぎにイオンを標的とした例として，He と同様 2 個の電子をもつ S^{14+} の 2^1P，2^1S 状態の励起関数の一部を 5•5 図 a，b に示す。ここでは二つのことを注意したい。一つは鋭いピークが多数見えていることである。これは次章で説明する共鳴現象の例で，中性標的でも見られるものであるが正イオンでは特に顕著に見える。なお計算は R 行列法によっており，比較のために示したひずみ波近似の計算(波線)では，共鳴構造は出てこない。横軸は入射電子エネルギーを表わす。そのすぐ上に矢印がいくつか書いてあるが，5•5 a 図でいえば，$1s2p^1P$ 状態の励起のしきい値と，$1s3l$ $(l=0\sim2)$，$1s4l\,(l=0\sim3)$ のしきい値のうち最大エネルギーのものを指している。新しい励起(群)がはじまる直前に多くの共鳴ピークが見られる。なお，図示されているエネルギー領域は 2.4〜3.4 keV でかなり高いが，励起のしきい値の 2 倍にもならない領域であるから，性格的には十分高エネルギーといえるところまでは達していない。さてもう一つ注目すべきことは，しきい値のところで断面積が 0 でない有限値から出発することである。中性標的で 0 から出発しているのと大きな違いである。5•5 a 図でこのことがはっきりわかる。5•5 b 図のほうでは，2^1S 励起のしきい値のちょっと上に 2^1P の励起のしきい値があって(図には示していない)，後者に結びつく共鳴が現われているためにこの図ではしきい値付近の詳細はわ



5•6 図　He 原子に電子および陽子を衝突させたときの電離(Ion と表示)および 2^1P 状態励起(Exc と表示)の断面積。入射粒子の速度が同じになるようにエネルギーをずらしてある。

かりにくいが，やはり有限値ではじまっている。

以上電子衝突の例で示したが，質量の違う荷電粒子の例としては陽子衝突について同じ He を標的としたものが後章の説明図として出ているので，それを 5•4 図とくらべてみるのは興味深い(7•1 図参照)。電子衝突のときのような電子交換衝突は存在しないので三重項状態の励起は見られない。そのかわりに電荷移行という新しい過程が登場するが，それについては 7 章で述べる。電離や励起の断面積についてみると，極大の位置が電子の場合と著しく異なっていること，しかし極大値はほとんど同じであることがわかる。これは p. 98 で述べたように，十分高速度の衝突で断面積を速度の関数として見ると入射粒子の質量にはほとんど依存しないことに対応している。これをもっと直接見るために，電離および 2^1P 状態励起の断面積の測定値を電子・陽子双方について速度をそろえて図示すると 5•6 図が得られる。速度の大きなところで，両者の断面積がほとんど同じになっていることがわかり上述の理論的結論が確認される。

5–5　再結合

電離気体の中で励起・電離と並んで重要な過程に電子と正イオンの再結合(recombination)がある。再結合では余分になったエネルギーを何か

の形で放出しなければならない。稀薄な星間ガスが近くにある星の光によって電離している低密度天体プラズマのような場所では正イオンの大部分は水素イオン(つまり陽子)であり，余分のエネルギーは電磁波として放出するほかはない。

$$H^+ + e^- \longrightarrow H^{(*)} + \text{光子} \tag{40}$$

一般に光の放出をともなう衝突現象の断面積は小さく，上式で示される放射再結合(radiative recombination)も比較的起こりにくい過程である。電子の速度がMaxwell分布に従うとして再結合係数(recombination coefficient)（1章(37)の反応速度定数に相当するもの）は10^4Kの水素プラズマで$\alpha \sim 4\times10^{-13}$cm^3/sであり，温度が上昇すると減少する。プラズマ密度が極めて大きいところでは，

$$H^+ + e^- + e^- \longrightarrow H^{(*)} + e^- \tag{41}$$

などの3体衝突が頻繁になり，光放出をしないで再結合が進行する。

地球の電離層のように分子イオンが多く存在するところでは

$$NO^+ + e^- \longrightarrow N + O \tag{42}$$

などの解離性再結合(dissociative recombination)が中心となる。これは光放出をともなわないし，第3体の存在も必要としないから，分子イオンに特別な事情があって反応が制約されでもしない限り大変効率が高い。(42)の例では室温で$\alpha \sim 4\times10^{-7}$cm^3/sであり，ほかの2原子分子イオンでもたいてい$10^{-8}\sim10^{-7}$cm^3/s程度である。大きい分子イオンでは10^{-6} cm^3/s以上になることもある。温度が上昇すると反応係数αは減少する。

もう一つ，高温プラズマで重要になるものに二電子性再結合(dielectronic recombination)とよばれるものがある。太陽コロナは平時でも10^6K程度の高温であるが，ここでたとえば鉄の原子イオンの電荷数分布やコロナの温度を説明するのに，放射再結合だけでは不十分であることがわかって，1960年代になって考えついたのがこの二電子性再結合である。このメカニズムは標的が裸の核だけでなく，少なくとも1個の電子を保有するイオンであることを必要とする。まず入射電子が標的イオンを励起する。この励起により入射電子のエネルギーが負になるとすると，そのまま逃げ去ることはできない。このエネルギーの値が，励起された標的イオンが作る電場の中で許される電子エネルギー準位の一つとほぼ同じであれば，入射電子はいったんそこに落ち着いて一種の複合系ができる。この系は2電子励起状態にあり，上述の道筋を逆にたどってもとのイオンと電

子に分離することが可能である。すなわち，5–3節で簡単に述べた自動電離しうる状態にある。しかし，ある確率で，自動電離が起きる以前に光を放出して安定化する可能性がある。光放出は確率が小さいと前に述べたが，自動電離状態は電子とイオンが単純にすれ違う時間よりはずっと長い寿命をもつ場合が少なくないから，その間に光を出す確率は十分大きくなりうる。たとえば

$$\mathrm{He}^{+}(1s) + \mathrm{e}^{-} \longrightarrow \mathrm{He}^{**}(2p, nl) \longrightarrow \mathrm{He}^{*}(1s, nl) + \text{光子} \quad (43)$$

のような2段階過程で発光があると，残された $\mathrm{He}^{*}(1s, nl)$ は もはや自力では電離できず，放置されれば nl 軌道の電子は光を放出しながら徐々に低エネルギー準位へと移っていく。イオンが作る電場の中ではエネルギー0のすぐ下に無数の許される軌道(nl)があるので，標的イオンを励起したあと入射電子のエネルギーが小さな負の値になるような条件下で二重励起状態を作りやすく，この再結合が起こりやすい。イオンの励起エネルギーは10eV程度以上にあることが多いので，温度にして10^5K以上の高温プラズマで二電子性再結合が重要となる。太陽コロナはまさにそのような電離気体である。また核融合研究に登場する高温プラズマでもこの過程は重要である。

演習問題 5.

1.　ポテンシャル $V(r)=(-Ze^2/r)\exp(-\lambda r)$ による弾性散乱の散乱振幅をBorn近似で計算すると(3)になることを示せ。

2.　Born近似の励起断面積(13)が個別つり合いの関係式1章の(45)を満たすことを示せ。

3.　一般化された振動子強度(17)が $K\to 0$ の極限で光学的振動子強度になることを確かめよ。

4.　ポテンシャル場による弾性散乱にBorn近似を用いるとき，光学定理2章の(68)が成り立つか。

5.　2章(70)(71)(72)式で表わされるような球対称ポテンシャル場による散乱問題で，位相のずれ η_l に対して次式が成立つことを示せ。

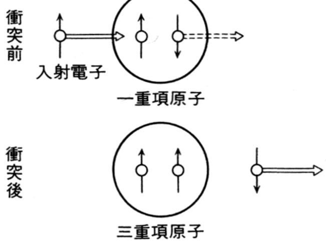
$$\frac{1}{k}\sin\eta_l = -\frac{2\mu}{\hbar^2}\int_0^\infty j_l(kr)\,V(r)\,u_l(r)\,r\,dr$$

ここで $j_l(kr)$ は球Bessel関数［2章(64)参照］である。さらにポテンシャル場 $V(r)$ が十分弱いとして η_l の近似式を求めよ。

6. 低エネルギー電子衝突

6-1 電子交換

入射粒子が電子の場合，標的原子の中から電子が一つとびだし，そのかわりに入射電子が束縛軌道に落ち込むという電子交換の可能性がある。この可能性は標的のスピン状態の変化を伴う非弾性衝突で重要な役割を果たす。たとえば He 原子が基底状態 (1^1S) から 2^3S 状態のような三重項状態(付録 A-2 参照)に励起される現象は陽子衝突では起こらない。ふつうの非相対論的な波動力学の枠内では，入射荷電粒子と原子内電子との相互作用は単純な Coulomb 力であって，スピンに関係しないからである†。つまり，荷電粒子が近くを通っただけでは原子内の電子のスピンの向きは変わらない。ところが低エネルギー電子衝突ではかなり大きな確率で 2^3S 状態が励起される。これは電子交換によるものとして理解される。数学的な扱いはあとで述べることとして直観的な理解を助けるための図を描くと 6·1 図のようになる。



6·1 図　電子交換による一重項 → 三重項励起

さてこのような電子交換の可能性は，一般的な展開 4 章の(2)の中にすでに含まれているとみることができる(もちろん入射粒子は電子とする)。

† 原子番号が大きい原子では原子核に近い領域で電場が強く，相対論的効果によって電子スピンと軌道運動が無関係でなくなる。しかし He などの軽い原子ではこのスピン・軌道相互作用は小さい。

同式の和で標的原子の電離状態も含まれることは先にも述べた。もし原子から一つの電子がとびだした状態を φ_α とし，その状態を作るために必要なエネルギーが入射電子エネルギーより大きいとすると，4 章の(5)の k_α は純虚数になってしまい，4 章の(6)の散乱波の項にある $\exp(ik_\alpha r)$ は $\exp(-|k_\alpha|r)$ のように指数関数的に減少するものに変わる。つまり入射電子は逃げだせなくなる。$|k_\alpha|$ がちょうど適当な値であれば，とびだした電子にかわって原子内の許される軌道の一つに落ち着くことになるであろう。4 章の(2)では孤立原子の固有関数で展開したから，そのような電離状態の φ_α を一つもってくるだけでは，出ていく電子が残されるイオンの引力を感じながら去っていくいわゆる Coulomb 関数の形になっている。実際の電子交換ではかわりの電子がやってくるので，とびだす電子は全体として中性の原子をうしろに見ながら去るはずである。つまり一つの φ_α では最終状態を忠実に表わさないことになる。しかし 4 章の(2)の中の連続スペクトル領域の項を適当に集めてくれば電子交換の効果もその中に含まれていると考えることができるであろう。

以下話を簡単にするために標的は水素原子とし，入射電子のエネルギーは原子の電離エネルギーより低いものとする。こうしておけば最終状態で二つの電子がともに自由にとび去っていく可能性はなくなる。4 章の(2)に相当するものは

$$\Psi(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2)=\sum_\alpha F_\alpha(\boldsymbol{r}_1)\varphi_\alpha(\boldsymbol{r}_2) \tag{1}$$

である。ここで 1 の電子が入射してくるとしており，φ_α は水素原子の固有関数である。上述のように，この式の中にすでに電子交換の可能性がはいっているとみてもよいが，最終状態を見やすくするには Ψ を別の形

$$\Psi(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2)=\sum_\alpha G_\alpha(\boldsymbol{r}_2)\varphi_\alpha(\boldsymbol{r}_1) \tag{2}$$

に展開しておく方が一層便利である。1 の電子が入射するという初期条件から F_α や G_α の漸近形はつぎのような形になるであろう。

$$F_\alpha(\boldsymbol{r}_1) \xrightarrow{r_1\to\infty} e^{i\boldsymbol{k}_0\cdot\boldsymbol{r}_1}\delta_{\alpha 0}+\frac{1}{r_1}f_{\alpha 0}(\theta_1, \varphi_1)e^{ik_\alpha r_1} \tag{3}$$

$$G_\alpha(\boldsymbol{r}_2) \xrightarrow{r_2\to\infty} \frac{1}{r_2}g_{\alpha 0}(\theta_2, \varphi_2)e^{ik_\alpha r_2} \tag{4}$$

電子交換が起こって原子が α 状態に残る過程の有効断面積は

$$\frac{k_\alpha}{k_0}\iint |g_{\alpha 0}(\theta, \varphi)|^2 \sin\theta d\theta d\varphi \tag{5}$$

で与えられる。

波動関数の対称性　以上では電子が終始区別可能であるように考えてきた。実際の電子は互いに区別不可能な同種粒子であり，スピンまで含めた全系の波動関数は2電子の交換に対し反対称でなければならない。いま考えている例のように2電子しかない系では，スピンが一重項状態なら空間座標に関し対称，スピンが三重項状態なら空間座標に関し反対称であるようなΨを考えればよい。(1),(2)のΨは $\boldsymbol{r}_1$, $\boldsymbol{r}_2$ に関し対称でも反対称でもないので，このままでは正しく衝突現象を記述していないことになる。しかし対称性は正しくないといっても，波動方程式の解であり，波動方程式は線形だから二つの解 $\Psi(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2)$ と $\Psi(\boldsymbol{r}_2, \boldsymbol{r}_1)$ (Schrödinger 方程式は二つの電子に関し対称だから後者もまた解になっているはずである)の1次結合もまた解になる。このことを利用して正しい対称性をもった解を

$$\Psi^{\pm}(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2)=\frac{1}{\sqrt{2}}\{\Psi(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2)\pm\Psi(\boldsymbol{r}_2, \boldsymbol{r}_1)\} \tag{6}$$

のように作りだすことができる。$1/\sqrt{2}$ をつけたのは，$\Psi(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2)$ から1の電子が，$\Psi(\boldsymbol{r}_2, \boldsymbol{r}_1)$ からは2の電子が入射することになり，全体として入射粒子束がふつうのとり方の倍になってしまうのを補正するための規格化因子である。

このように，対称化しないでおいて波動方程式の解を求めておき，あとから対称化しても原理的にはよいわけであるが，実際の計算では(1)のような和で無限項の全部を考慮することはできず，比較的少数の項だけで打ち切って計算するのがふつうである。そうして得られる解は，はじめから対称化した波動関数を展開して有限項で切ったとき得られる解ともはや一致しない。そこで，有限項で近似するなら，はじめから正しい対称性をもった形にしておくのがよいことになる。いま，(6)で $r_1\to\infty$ とすると

$$\Psi^{\pm}(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2)\xrightarrow{r_1\to\infty}\frac{1}{\sqrt{2}}\sum_{\alpha}\Big[e^{i\boldsymbol{k}_0\cdot\boldsymbol{r}_1}\delta_{\alpha 0} + \frac{1}{r_1}\{f_{\alpha 0}(\theta_1, \varphi_1)\pm g_{\alpha 0}(\theta_1, \varphi_1)\}e^{ik_\alpha r_1}\Big]\varphi_\alpha(\boldsymbol{r}_2) \tag{7}$$

である。ただしαについての和は有限項で打ち切ってあり，連続スペクトル状態［$\varphi_\alpha(\boldsymbol{r})$ が $r\to\infty$ で0にならず有限な値になるようなもの］は含まれていないとしている。そこでもし最初から有限項から成る

$$\Psi^{\pm}(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2)=\frac{1}{\sqrt{2}}\sum_{\alpha}\{F_\alpha^{\pm}(\boldsymbol{r}_1)\varphi_\alpha(\boldsymbol{r}_2)\pm F_\alpha^{\pm}(\boldsymbol{r}_2)\varphi_\alpha(\boldsymbol{r}_1)\} \tag{8}$$

の形の近似関数を考え，

$$F_\alpha{}^{\pm}(\boldsymbol{r}) \xrightarrow{r\to\infty} e^{i\boldsymbol{k}_0\cdot\boldsymbol{r}}\delta_{\alpha 0}+\frac{1}{r}f_{\alpha 0}{}^{\pm}(\theta,\varphi)e^{ik_\alpha r} \tag{9}$$

となるような解を求めることにすれば，対称化しないときの解とは

$$f_{\alpha 0}{}^{\pm}=f_{\alpha 0}\pm g_{\alpha 0} \tag{10}$$

の関係で結ばれるであろう。しかし有限項で切って近似計算すると，はじめから(8)を用いて(以下に述べる連立方程式を解いて) $f_{\alpha 0}{}^{\pm}$ をきめたのとなんらかの近似で $f_{\alpha 0}$, $g_{\alpha 0}$ それぞれ計算して $f_{\alpha 0}\pm g_{\alpha 0}$ としたのとでは，上述のように，一般に同じになるとはかぎらない。(10)の有用性は $(f_{\alpha 0}{}^{+}+f_{\alpha 0}{}^{-})/2$ を直接散乱，$(f_{\alpha 0}{}^{+}-f_{\alpha 0}{}^{-})/2$ を交換散乱の振幅とみる解釈をさせてくれるところにある。

電子交換を考慮した波動関数の求め方　さて(8)の形の関数を用いることにし $F_\alpha{}^{\pm}$ を求めるにはどうしたらよいであろうか。もちろん有限項で切ったためこの関数が Schrödinger 方程式

$$(H-E)\Psi^{\pm}=0$$

を厳密に満たすとするわけにはいかない(H は全系のハミルトニアン，E はエネルギー)。そこで

$$\int d\boldsymbol{r}_2\varphi_\alpha{}^*(\boldsymbol{r}_2)(H-E)\Psi^{\pm}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)=0 \tag{11}$$

という条件式を(8)に含まれているだけの α について書き下し，それらを連立させて解くというやり方がとられる。項の数を十分多くとれば，得られる断面積はきわめて精度の高いものになることが期待できる。このようにして $f_{\alpha 0}{}^{\pm}$ がきまると，単位立体角あたりの微分断面積は

$$\frac{k_\alpha}{k_0}|f_{\alpha 0}{}^{\pm}(\theta,\varphi)|^2 \tag{12}$$

で与えられる。とくに入射電子線がかたよっていないときには，一重項と三重項とが 1：3 の割合で混じることになるので，観測される微分断面積は

$$\frac{k_\alpha}{k_0}\left\{\frac{1}{4}|f_{\alpha 0}{}^{+}(\theta,\varphi)|^2+\frac{3}{4}|f_{\alpha 0}{}^{-}(\theta,\varphi)|^2\right\} \tag{13}$$

となる。なお，Ψ^- の場合 $F_\alpha{}^-$ を $F_\alpha{}^-+c\varphi_\alpha$ (c は定数)としても Ψ^- には変化ないし，Ψ^+ も含めて一般に

$$F_\alpha{}^{\pm}\longrightarrow F_\alpha{}^{\pm}+c\varphi_{\alpha'},\quad F_{\alpha'}{}^{\pm}\longrightarrow F_{\alpha'}{}^{\pm}\mp c\varphi_\alpha$$

としたときも $\Psi^{\pm}$ には変化がないことを注意しておこう。このことからもわかるように，$F_\alpha{}^{\pm}$ は一義的でなく 1 電子の波動関数という物理的に意味のあるものにはなっていない。確率振幅としての物理的意味のあるのは

$\Psi(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2)$だけである。ただし励起の場合遠方では $F_\alpha{}^\pm$ のあいまいさもなくなり，断面積の決定には支障ない。電離では電子が2個遠くへ出ていくので，遠方での波動関数の挙動については励起の場合とは違う吟味が必要となる。

水素原子の場合　さて水素原子に電子を当てるときは

$$H=-\frac{\hbar^2}{2m_e}(\nabla_1{}^2+\nabla_2{}^2)-\frac{e^2}{r_1}-\frac{e^2}{r_2}+\frac{e^2}{r_{12}}$$

であるから，(11)はつぎのようになることが示される。

$$(\nabla_1{}^2+k_\alpha{}^2)F_\alpha{}^\pm(\boldsymbol{r}_1)=\frac{2m_e}{\hbar^2}\sum_\beta\int\varphi_\alpha{}^*(\boldsymbol{r}_2)\left(-\frac{e^2}{r_1}+\frac{e^2}{r_{12}}\right)\varphi_\beta(\boldsymbol{r}_2)d\boldsymbol{r}_2\cdot F_\beta{}^\pm(\boldsymbol{r}_1)$$

$$\mp\sum_\beta\varphi_\beta(\boldsymbol{r}_1)\int\varphi_\alpha{}^*(\boldsymbol{r}_2)\left\{\nabla_2{}^2+k_\beta{}^2-\frac{2m_e}{\hbar^2}\left(-\frac{e^2}{r_2}+\frac{e^2}{r_{12}}\right)\right\}F_\beta{}^\pm(\boldsymbol{r}_2)d\boldsymbol{r}_2 \qquad (14)$$

φ_α が遠方で急速に0になることを利用して右辺第二の積分の $\nabla_2{}^2$ を含む項を部分積分すると，結局この積分全体を

$$\pm\sum_\beta\int K_{\alpha\beta}(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2)F_\beta{}^\pm(\boldsymbol{r}_2)d\boldsymbol{r}_2$$

の形に書くことができる。ただし

$$K_{\alpha\beta}(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2)=-\varphi_\alpha{}^*(\boldsymbol{r}_2)\varphi_\beta(\boldsymbol{r}_1)\left\{k_\beta{}^2-\frac{2m_e}{\hbar^2}\left(\frac{e^2}{r_{12}}+E_\alpha\right)\right\}=K^*_{\beta\alpha}(\boldsymbol{r}_2, \boldsymbol{r}_1) \qquad (15)$$

さらに

$$U_{\alpha\beta}(\boldsymbol{r}_1)=\frac{2m_e}{\hbar^2}\int\varphi_\alpha{}^*(\boldsymbol{r}_2)\left(-\frac{e^2}{r_1}+\frac{e^2}{r_{12}}\right)\varphi_\beta(\boldsymbol{r}_2)d\boldsymbol{r}_2 \qquad (16)$$

と書くことにすれば，(14)は

$$(\nabla_1{}^2+k_\alpha{}^2)F_\alpha{}^\pm(\boldsymbol{r}_1)=\sum_\beta U_{\alpha\beta}(\boldsymbol{r}_1)F_\beta{}^\pm(\boldsymbol{r}_1)\pm\sum_\beta\int K_{\alpha\beta}(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2)F_\beta{}^\pm(\boldsymbol{r}_2)d\boldsymbol{r}_2 \qquad (17)$$

となる。

He 原子の場合　もう一つの例として He 原子に電子が衝突する場合を考えよう。今度は空間座標だけで対称とか反対称とかいう簡単な関数ではすまなくなり，スピンまで含めた波動関数を扱わなければならなくなる。He がはじめ基底状態にあるとするとそのスピンは一重項状態(付録 A-2 参照)にあるが，そこに α スピン($+z$ 方向を向いたスピン状態。付録 A-2 参照)の電子が入射するとすれば，スピンを含めて反対称になっている全系の波動関数はつぎの形に書かれる†。

† スピン関数 α, β と φ_α, φ_β などの状態を指定する添字の α, β とは無関係なので混同しないでいただきたい。

$$\Psi(\boldsymbol{r}_1, \sigma_1, \boldsymbol{r}_2, \sigma_2, \boldsymbol{r}_3, \sigma_3)$$
$$=\frac{1}{\sqrt{3}}\sum_{\alpha}\Big[\varphi_{\alpha}{}^{+}(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2)\frac{1}{\sqrt{2}}\{\alpha(\sigma_1)\beta(\sigma_2)-\alpha(\sigma_2)\beta(\sigma_1)\}\alpha(\sigma_3)F_{\alpha}{}^{+}(\boldsymbol{r}_3)$$
$$+\varphi_{\alpha}{}^{+}(\boldsymbol{r}_2, \boldsymbol{r}_3)\frac{1}{\sqrt{2}}\{\alpha(\sigma_2)\beta(\sigma_3)-\alpha(\sigma_3)\beta(\sigma_2)\}\alpha(\sigma_1)F_{\alpha}{}^{+}(\boldsymbol{r}_1)$$
$$+\varphi_{\alpha}{}^{+}(\boldsymbol{r}_3, \boldsymbol{r}_1)\frac{1}{\sqrt{2}}\{\alpha(\sigma_3)\beta(\sigma_1)-\alpha(\sigma_1)\beta(\sigma_3)\}\alpha(\sigma_2)F_{\alpha}{}^{+}(\boldsymbol{r}_2)\Big]$$
$$-\frac{1}{\sqrt{3}}\sum_{\beta}\Big[\varphi_{\beta}{}^{-}(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2)\frac{1}{\sqrt{6}}\{(\alpha(\sigma_1)\beta(\sigma_2)+\alpha(\sigma_2)\beta(\sigma_1))\alpha(\sigma_3)$$
$$-2\alpha(\sigma_1)\alpha(\sigma_2)\beta(\sigma_3)\}F_{\beta}{}^{-}(\boldsymbol{r}_3)$$
$$+\varphi_{\beta}{}^{-}(\boldsymbol{r}_2, \boldsymbol{r}_3)\frac{1}{\sqrt{6}}\{(\alpha(\sigma_2)\beta(\sigma_3)+\alpha(\sigma_3)\beta(\sigma_2))\alpha(\sigma_1)$$
$$-2\alpha(\sigma_2)\alpha(\sigma_3)\beta(\sigma_1)\}F_{\beta}{}^{-}(\boldsymbol{r}_1)$$
$$+\varphi_{\beta}{}^{-}(\boldsymbol{r}_3, \boldsymbol{r}_1)\frac{1}{\sqrt{6}}\{(\alpha(\sigma_3)\beta(\sigma_1)+\alpha(\sigma_1)\beta(\sigma_3))\alpha(\sigma_2)$$
$$-2\alpha(\sigma_3)\alpha(\sigma_1)\beta(\sigma_2)\}F_{\beta}{}^{-}(\boldsymbol{r}_2)\Big] \tag{18}$$

ここで第一の和は一重項状態αについての和，第二の和は三重項状態βについての和である。$\varphi_{\alpha}{}^{+}$, $\varphi_{\beta}{}^{-}$ はそれぞれの状態にある He 原子の波動関数の空間部分で，対称および反対称関数である。また $(\alpha\beta-\beta\alpha)\alpha/\sqrt{2}$ および $\{(\alpha\beta+\beta\alpha)\alpha-2\alpha\alpha\beta\}/\sqrt{6}$ はいずれも全系の合成スピンの大きさおよび z 成分が 1/2 であるようなスピン関数になっている（演習問題 2 参照）。電子と水素原子との衝突で用いた F^{+} と F^{-} とはそれぞれ別個の方程式を解いてきめられ無関係のものであったが，(18)の F^{+}, F^{-} はそれとは意味の違う量で互いに関係し合うことに注意しよう。この(18)を Schrödinger 方程式に入れ左から

$$\varphi_{\alpha}{}^{+*}(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2)\frac{1}{\sqrt{2}}\{\alpha(\sigma_1)\beta(\sigma_2)-\alpha(\sigma_2)\beta(\sigma_1)\}\alpha(\sigma_3) \tag{19}$$

または

$$\varphi_{\beta}{}^{-*}(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2)\frac{1}{\sqrt{6}}[\{\alpha(\sigma_1)\beta(\sigma_2)+\alpha(\sigma_2)\beta(\sigma_1)\}\alpha(\sigma_3)$$
$$-2\alpha(\sigma_1)\alpha(\sigma_2)\beta(\sigma_3)] \tag{20}$$

を乗じ，空間座標 $\boldsymbol{r}_1$, $\boldsymbol{r}_2$ につき積分し，3 電子のスピン座標 σ_1, σ_2, σ_3 につき加えると，$F_{\alpha}{}^{+}$, $F_{\beta}{}^{-}$ についての連立微積分方程式［水素原子の場合の(17)に相当するもの］が得られる。たとえば(20)からは

$$(\nabla_3{}^2+k_\beta{}^2)F_\beta{}^-(\boldsymbol{r}_3)$$
$$=\sum_{\beta'}\iint\varphi_\beta{}^{-*}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)\varphi_{\beta'}{}^-(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)U(1,2;3)d\boldsymbol{r}_1d\boldsymbol{r}_2\cdot F_{\beta'}{}^-(\boldsymbol{r}_3)$$
$$+\sum_{\beta'}\iint\varphi_\beta{}^{-*}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)\varphi_{\beta'}{}^-(\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_3)\{\nabla_1{}^2+k_{\beta'}{}^2-U(2,3;1)\}F_{\beta'}{}^-(\boldsymbol{r}_1)d\boldsymbol{r}_1d\boldsymbol{r}_2$$
$$-\sqrt{3}\sum_\alpha\iint\varphi_\beta{}^{-*}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)\varphi_\alpha{}^+(\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_3)\{\nabla_1{}^2+k_\alpha{}^2-U(2,3;1)\}$$
$$\times F_\alpha{}^+(\boldsymbol{r}_1)d\boldsymbol{r}_1d\boldsymbol{r}_2 \tag{21}$$

が出る。ここで

$$U(i,j;k)=\frac{2m_e}{\hbar^2}\left(\frac{e^2}{r_{ik}}+\frac{e^2}{r_{jk}}-\frac{2e^2}{r_k}\right) \tag{22}$$

Born-Oppenheimer 近似　さて，電子交換を伴う衝突の断面積を求めるには(17)とか(21)(およびそれと組を作っている $F_\alpha{}^+$ の式)とかを解けばよいのだが，これは相当にやっかいな仕事である。電子交換を伴わない場合には Born 近似という扱いやすい近似法があって，それが高いエネルギーでは十分正確であり，低エネルギーでも多くの場合正確な値と 2 倍とは違わない断面積を与えてくれた。電子交換を伴う場合にもそれに相当する簡単な近似法はないものであろうか。この問題は Born 近似が提案された少しあとの 1928 年に Oppenheimer(オッペンハイマー)によって取り上げられ，Born 近似の拡張となる近似法が提案された。これは **Born-Oppenheimer 近似**の名でよばれているものである。水素原子を標的にする場合を例にとれば，(17)の右辺に 0 次近似の解

$$F_\beta{}^\pm(\boldsymbol{r})=e^{i\boldsymbol{k}_0\cdot\boldsymbol{r}}\delta_{\beta0}$$

を入れると

$$(\nabla_1{}^2+k_\alpha{}^2)F_\alpha{}^\pm(\boldsymbol{r}_1)$$
$$=U_{\alpha0}(\boldsymbol{r}_1)e^{i\boldsymbol{k}_0\cdot\boldsymbol{r}_1}\pm\varphi_0(\boldsymbol{r}_1)\int\varphi_\alpha{}^*(\boldsymbol{r}_2)\frac{2m_e}{\hbar^2}\left(-\frac{e^2}{r_2}+\frac{e^2}{r_{12}}\right)e^{i\boldsymbol{k}_0\cdot\boldsymbol{r}_2}d\boldsymbol{r}_2$$

これから $F_\alpha{}^\pm$ を求めるとその漸近形に含まれる散乱振幅は

$$f_{\alpha0}^\pm=-\frac{2m_e}{4\pi\hbar^2}\left\{\iint e^{-i\boldsymbol{k}_\alpha\cdot\boldsymbol{r}_1}\varphi_\alpha{}^*(\boldsymbol{r}_2)\left(-\frac{e^2}{r_1}+\frac{e^2}{r_{12}}\right)\varphi_0(\boldsymbol{r}_2)e^{i\boldsymbol{k}_0\cdot\boldsymbol{r}_1}d\boldsymbol{r}_1d\boldsymbol{r}_2\right.$$
$$\left.\pm\iint e^{-i\boldsymbol{k}_\alpha\cdot\boldsymbol{r}_1}\varphi_\alpha{}^*(\boldsymbol{r}_2)\left(-\frac{e^2}{r_2}+\frac{e^2}{r_{12}}\right)\varphi_0(\boldsymbol{r}_1)e^{i\boldsymbol{k}_0\cdot\boldsymbol{r}_2}d\boldsymbol{r}_1d\boldsymbol{r}_2\right\}$$
$$\equiv f_{\alpha0}^{\mathrm{BO}}\pm g_{\alpha0}^{\mathrm{BO}} \tag{23}$$

となる。ただし $\boldsymbol{k}_\alpha$ は大きさが k_α で，標的原子から観測点の方向を向いたベクトルである。同様に He で基底状態から三重項状態の一つを励起するときの散乱振幅は，(21)の右辺第三項から出てきて，

$$f_{\beta 0}^{-}=-\frac{\sqrt{3}}{4\pi}\iiint \varphi_{\beta}^{-*}(\boldsymbol{r}_1,\ \boldsymbol{r}_2)\varphi_0^{+}(\boldsymbol{r}_2,\ \boldsymbol{r}_3)U(2,\ 3;\ 1)e^{-i\boldsymbol{k}_\beta\cdot\boldsymbol{r}_3}e^{i\boldsymbol{k}_0\cdot\boldsymbol{r}_1}d\boldsymbol{r}_1 d\boldsymbol{r}_2 d\boldsymbol{r}_3 \tag{24}$$

となることが示される。

(23)の第二項 $g_{\alpha 0}^{\mathrm{BO}}$ や(24)は電子交換を代表する散乱振幅であるが，これらは高速衝突になると直接散乱の散乱振幅よりも急速に小さくなる。実際非弾性散乱に対する(23)の $g_{\alpha 0}^{\mathrm{BO}}$ を k_0^{-1} に関して展開すれば

$$g_{\alpha 0}^{\mathrm{BO}}=\frac{K^2}{k_0^2}f_{\alpha 0}^{\mathrm{BO}}+O(k_0^{-3}) \tag{25}$$

のようになる(演習問題3)。ここでKは $\boldsymbol{K}=\boldsymbol{k}_0-\boldsymbol{k}_\alpha$ の大きさである。この式から電子交換は低エネルギー衝突ではじめて重要になってくることがわかる。ところが，上記の Born-Oppenheimer 近似を低エネルギー衝突に適用してみると，たいてい実測値とくらべものにならないくらい大きな断面積を与え，すこぶる不満足なものであることがわかった。これは直接散乱と違って電子交換では波動関数のちょっとした誤差が大きな影響を与えるためであると考えられている。低エネルギーで出はいりする電子の波動関数に不正確な平面波を用いる Born-Oppenheimer 近似では，かんじんな低エネルギー領域で電子交換を正確に表現できないのである。一方高エネルギーでは電子交換の確率は小さく実際上の重要性は少なくなるが，電子の波動関数は平面波からそう大きくはずれないであろうから，とにかくその小さい確率を求めてみようというのであれば Born-Oppenheimer 近似でもよいであろう。この近似は高エネルギーでよく成り立つ1次の摂動論であるから，散乱振幅を k_0^{-1} で展開したときの高次の項はここでは正確には求められない。ところがこのような高次の(不正確な)項が低エネルギーで大きな値をもってくるためにこの近似を低エネルギーで用いたときしばしば大きな誤差が出てくるのだと考えることができるであろう。つまりこの摂動論では正確に求められていない項が主要部分になって，確率の値がめちゃくちゃになってしまうのである。そこで Ochkur (オチクール，1963)は，k_0^{-1} の展開で意味のある最低次の項だけを保存し，あとは切り捨て，この保存した項を低エネルギーにまでもっていって使ったらどうなるだろうかと考えてみた†。水素原子の場合なら (25)の第一項だけを $g_{\alpha 0}^{\mathrm{BO}}$ の近似として，いつでもこれを使うということである。このようなや

† しばしば Rudge(ラッジ，1965)が導入した修正を含む近似式が用いられ，**Ochkur-Rudge の近似**とよばれる。

り方で低エネルギーでの散乱振幅が正確に出せるという保証はないが，実際使ってみると多くの場合 Born-Oppenheimer の近似そのままよりかなりよい結果が得られるので，もっと精度のよい計算をする余裕がないときにこのやり方を使う人が多い。

6-2 分 極 力

低エネルギー電子が原子によって弾性散乱される問題を考えよう。孤立原子，少なくとも希ガス原子のような球形原子の作る静電場は距離とともに指数関数的に減少してしまうので，少し遠くを通る電子にはほとんど原子の存在が感じられないと思いがちであるが，現実にはそうではない。電子の作る静電場によって原子に電気双極子が誘起され，そうしてできた双極子と電子との間に引力が働くからである。これを**分極力**という。一般に原子を一様な電場 F の中におくとき，F があまり大きくない限り誘起される双極子のモーメントは F に比例し，その比例の係数 α は**分極率**とよばれる。入射電子の作る場は一様電場ではないが，電子が原子からある程度離れているときには原子の広がりの範囲での場の変化は小さいとして一様場で近似することができるであろう。このようにして引力を計算し，電子が無限遠から出発して原子核から測って距離 r のところまでやってくる間のエネルギー変化を求めると，分極力によるポテンシャル・エネルギーは遠方で

$$-\frac{\alpha e^2}{2r^4} \tag{26}$$

と書けることがわかる(演習問題 2. の 2.)。

衝突問題の中でどのようにして分極力が導入されるかを考えてみよう。入射電子が原子内にとび込んでくると，原子内の電子との入れ替わりが頻繁に起こり，どの電子がどの電子の軌道をゆがめているかということは簡単にはいえなくなってしまう。電子交換と分極力とを同時にしかもすっきりした形で理論の中に取り入れることはやっかいな問題の一つで，4 章で簡単に紹介した R 行列法がこの問題の処理に適している。そこで，ここでは電子が遠方を通過するときに話を限ることにしよう。遠方であれば相互作用も小さいので，低エネルギーであっても入射電子の波動関数は近似的に平面波で代表される。また相互作用もその主要部分である双極子相互作

用だけ考えれば十分である。まず衝突論の基礎方程式 4 章の(4)から出発する。この式の右辺で主要な項は $U_{\alpha 0}(\boldsymbol{r})F_0(\boldsymbol{r})$ である。添字の 0 は入射波を含むチャネルを意味する。分極率とまぎらわしいので添字 α を β にかえると，$\beta \neq 0$ に対して

$$(\nabla^2+k_\beta{}^2)F_\beta \simeq U_{\beta 0}\cdot F_0 \tag{27}$$

ここで F_0 は近似的に入射波 $e^{i\boldsymbol{k}_0\cdot\boldsymbol{r}}$ でおきかえられる†。つぎに $U_{\beta 0}$ が遠方ではどのような関数形になるかを考えておかなければならない。もともとこの行列要素は

$$\frac{2m_{\mathrm{e}}}{\hbar^2}\left(\sum_{j=1}^{Z}\frac{e^2}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_j|}\right) \tag{28}$$

という電子間斥力ポテンシャルの和を原子の電子状態 φ_0, φ_β ではさんで積分したものである。$\boldsymbol{r}_j$ は原子内 j 番目の電子の座標である。入射電子と原子核の間の相互作用は非対角行列要素には寄与しない［5 章の(8)のあとの注意参照］。さて(28)で $r_j \ll r$ と考えて展開しよう。5-1 のはじめにやったのと同様で

$$\frac{1}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_j|} \longrightarrow \frac{1}{r\left\{1-(\boldsymbol{r}_j\cdot\hat{\boldsymbol{r}})\dfrac{1}{r}\right\}} \simeq \frac{1}{r}+(\boldsymbol{r}_j\cdot\hat{\boldsymbol{r}})\frac{1}{r^2}$$

となるから，

$$U_{\beta 0} \simeq \frac{2m_{\mathrm{e}}e^2}{\hbar^2}\frac{1}{r^2}\Bigl(\sum_j \boldsymbol{r}_j\Bigr)_{\beta 0}\cdot\hat{\boldsymbol{r}} \tag{29}$$

である。$-e\sum_j \boldsymbol{r}_j$ は原子の瞬間的双極子モーメントで，$-e\Bigl(\sum_j \boldsymbol{r}_j\Bigr)_{\beta 0}$ はその行列要素である。$\hat{\boldsymbol{r}}$ とのスカラー積は，双極子モーメントのうち $\boldsymbol{r}$ 方向の成分だけが $U_{\beta 0}$ に関係していることを示す。このように，荷電粒子と中性原子の間の相互作用のうち遠方で主要なのは**電気双極子相互作用**である。そこで(27)に戻ると，右辺は r の関数として

$$U_{\beta 0}\cdot F_0 \propto \frac{1}{r^2}e^{i\boldsymbol{k}_0\cdot\boldsymbol{r}} \tag{30}$$

であり，(27)の近似解は

$$F_\beta \simeq \frac{1}{-k_0{}^2+k_\beta{}^2}\,U_{\beta 0}\cdot F_0 \tag{31}$$

---

† この式は形の上では Born 近似の出発の式 4 章の(13)と同じである。しかし低エネルギー衝突では最終的に原子状態 β を励起することができず $k_\beta{}^2<0$ のことが多い。衝突している間の原子のゆがみを説明するにはそのように中間だけで現われるチャネルも必要である。

で与えられる。誤差は $1/r^3$ の程度である［(30)，(31)を(27)の左辺に代入して確かめられる］。このようにして求められた $F_\beta(\beta\neq 0)$ の近似解を4章の(4)の一つである

$$(\nabla^2+k_0{}^2)F_0=U_{00}F_0+\sum_{\beta\neq 0}U_{0\beta}F_\beta$$

の右辺に代入すると

$$(\nabla^2+k_0{}^2)F_0=\left(U_{00}-\sum_{\beta\neq 0}\frac{|U_{\beta 0}|^2}{k_0{}^2-k_\beta{}^2}\right)F_0 \tag{32}$$

となり，右辺の(　)内が弾性散乱の有効ポテンシャルの $2m_\mathrm{e}/\hbar^2$ 倍を表わす。遠方では U_{00} が急速に小さくなるので，β についての和の項が主要になる。(29)を用いてこの和の部分のポテンシャルを変形すれば

$$-\frac{\hbar^2}{2m_\mathrm{e}}\sum_{\beta\neq 0}\frac{|U_{\beta 0}|^2}{k_0{}^2-k_\beta{}^2}=-\frac{2m_\mathrm{e}e^4}{\hbar^2}\frac{1}{r^4}\sum_{\beta\neq 0}\frac{\left|\left(\sum_j \boldsymbol{r}_j\right)_{\beta 0}\cdot\hat{\boldsymbol{r}}\right|^2}{k_0{}^2-k_\beta{}^2}$$

さらに $(\hbar^2/2m_\mathrm{e})(k_0{}^2-k_\beta{}^2)=E_\beta-E_0$ が基底状態から測った β 状態の励起エネルギーであることを思いだすと［4章の(5)参照］，上式は

$$-\frac{e^4}{r^4}\sum_{\beta\neq 0}\frac{\left|\left(\sum_j \boldsymbol{r}_j\right)_{\beta 0}\cdot\hat{\boldsymbol{r}}\right|^2}{E_\beta-E_0} \tag{33}$$

ところが，原子を静電場 F の中に入れたときのエネルギー変化を摂動論で計算し，その結果を $-(1/2)\alpha F^2$ とおくことによって分極率 $\boldsymbol{\alpha}$ を求めると

$$\alpha=2e^2\sum_{\beta\neq 0}\frac{\left|\left(\sum_j \boldsymbol{r}_j\right)_{\beta 0}\cdot\hat{\boldsymbol{r}}\right|^2}{E_\beta-E_0} \tag{34}$$

となることがわかっている(付録C参照)。ただしこの場合 $\hat{\boldsymbol{r}}$ は電場方向の単位ベクトルである。これを利用すれば(33)が(26)の形になっていることが確認される。

このように，分極は中間状態として励起状態を考えることによって導かれる。ゆがんだ原子の波動関数は，孤立原子の波動関数で展開すれば，多数の励起状態を含んだものになるのだから，この結論は当然のことといえるであろう。とくに双極子モーメントの行列要素がはいっていることから，基底状態と光学的許容遷移で結ばれる励起状態だけが α に寄与することがわかる。基底状態にある水素原子による散乱ならば，β としては p 状態 $(2p, 3p, 4p, \cdots)$ だけを考えれば十分である。ただし，p 状態の中には電離状態 $(\mathrm{H^+ + e})$ になっているものも含まれる。このため，$2p$, $3p$ などを含め

て緊密結合の方法(4-3)を適用すればある程度分極効果が取り入れられる［水素原子の場合，$2p$ だけでも(34)の 60% くらいの寄与になっている］。しかし連続スペクトル状態まで含めないと正確には分極力を表わしえないので，通常は別途分極力を計算しておいて $(\hbar^2/2m_e)U_{00}$ に加えるというようなやり方もしばしば採用される。もちろん，この場合分極力ポテンシャルとして(26)が使えるのは遠方だけであるから，もっと近いところでは別の処置が必要となる。漸近形(26)に，遠方では 1，$r\to 0$ では速やかに 0 になるような因子をかけた上で全領域で使うこともあるが，かける因子の選び方にあいまいさが残る。前に述べた R 行列法でまともに扱うことが望ましい。(26)が用いられる遠方では分極力はかなり小さくなるから，入射エネルギーが少し大きくなると分極力の存在はしだいに無視できるようになる。単に相対的に小さく見えるだけでなく衝突時間が短くなると原子が十分分極するひまがないということによっても分極力は小さくなると考えられる。これに反し低エネルギー電子では分極力の作用は大きく，これを考慮しないでは実験的に求められた弾性散乱断面積を説明することは困難である。

6-3 共 鳴

原子核衝突では 1930 年代から共鳴の現象がよく知られ研究されてきたが，原子衝突での共鳴は 1960 年代にはいってからようやく注目をあびるようになってきた。それは原子系での共鳴の多くがエネルギー分解能のきわめてよい粒子線実験でないと見つからないこと，理論計算の方でも電子計算機による緊密結合の方法の実行が可能になるまでそのような現象を示す実例に気づかなかったこと等によるものである。

さて，共鳴には大別して二つのものがある。第一のものは標的粒子の内部状態が直接には問題にならず，適当なポテンシャルが与えられたならそれだけでも起こるような共鳴である。現実には前節で述べた分極力がポテンシャルの重要部分になっていることが少なくない。この力は見方によっては標的が部分的に励起しているためとも考えられるが，また入射電子が有限距離に近づいた条件下での基底状態にあるとの見方もできるし，少なくとも特定の一つの状態に励起されているわけではないので以下に述べる第二の共鳴と区別される。このようにポテンシャルの形によってきまることから，**ポテンシャル共鳴**(potential resonance)，**形状共鳴**(shape reso-

nance)，また標的の内部構造を直接には問題にしないことから**一体共鳴**(single-particle resonance)などとよばれている。これに反し第二の共鳴は，標的を特定の励起状態に励起することと結びついているので**核心部励起共鳴**(core-excited resonance)，エネルギー的に励起できない状態の一時的励起にからむことから**閉チャネル共鳴**(closed-channel resonance)，また原子核衝突等に関連してこの種の共鳴を詳しく研究した人の名をとって **Feshbach**(**フェシバッハ**)**共鳴**などとよばれている。

ポテンシャル共鳴の例　ポテンシャル共鳴の典型的なものは6·2図のような障壁をもったポテンシャルでその内側に十分大きな谷をもったものがあったときに見られる。この種の共鳴を定性的に理解するために6·3図のように簡単化したポテンシャルを考えてみよう。$r=r_c$ のところにきわめてうすい，しかしきわめて高いポテンシャルの障壁があるとする。厚さを無限にうすく，同時に高さを無限に高くしてその積が有限な一定値であるとしておく。さて解くべき方程式は

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2u}{dr^2}+V(r)u=Eu,$$
$$u(0)=0 \qquad (35)$$

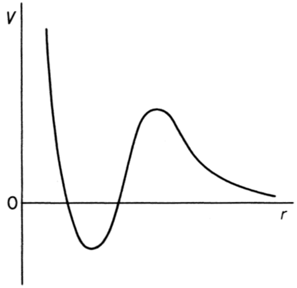
の形のものである。球対称場による散乱で一つの部分波を考えていることに相当する。ポテンシャル $V(r)$ を障壁の厚みで積分すると，上述のことから

$$\frac{2m}{\hbar^2}\int V(r)dr\equiv\frac{1}{L}$$

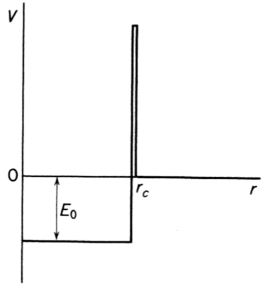
が有限量である。ただしその値は十分大きいとしておく。もう少し具体的には，障壁の外側での波数を k，内部領域での波数を k' として

$$kL\ll 1,\quad k'L\ll 1 \qquad (36)$$

としておく。そこで(35)を障壁の厚みで積分すると，波動関数の勾配に



6·2 図　障壁をもつ有効ポテンシャル



6·3 図　簡単化したポテンシャルのモデル

不連続変化が現われる。もちろん波動関数自身は $r=r_c$ でも連続でなければならない。

$$\left.\frac{du}{dr}\right|_{r_c+0}-\left.\frac{du}{dr}\right|_{r_c-0}=\frac{1}{L}u(r_c) \tag{37}$$

ところで，波動関数は

$$\begin{aligned} &r\leq r_c \text{ で } \quad u=a\sin k'r, \qquad k'^2=k^2+(2m/\hbar^2)E_0 \\ &r\geq r_c \text{ で } \quad u=\sin\{k(r-r_c)+\delta\} \end{aligned} \tag{38}$$

の形をしている。s 波を考えているのだとすると $-kr_c+\delta$ が位相のずれに相当する。もしも波が障壁の内側へ全く入れない(内側が剛体球の場合)なら $\delta=0$ となる。これらの関数を(37)に入れると

$$k\cos\delta=ak'\cos k'r_c+\frac{1}{L}a\sin k'r_c \tag{39}$$

また u が $r=r_c$ で連続であることから

$$\sin\delta=a\sin k'r_c \tag{40}$$

この 2 式から δ を消去すれば

$$\frac{1}{a^2}=\left(\frac{k'}{k}\cos k'r_c+\frac{1}{kL}\sin k'r_c\right)^2+\sin^2 k'r_c \tag{41}$$

$kL\ll 1$ なので，一般に右辺はきわめて大きく，$a^2\ll 1$ である。(38)からみて，このことは振幅 1 の波が外にやってきたとき，壁の中にはいり込むのはきわめてわずかであることを意味する。ただ，

$$k'L\cos k'r_c+\sin k'r_c=0$$

のとき，すなわち

$$\tan k'r_c=-k'L \tag{42}$$

($k'L\ll 1$ なので，このとき $k'r_c\simeq n\pi-k'L$ である。n は整数)のときには(41)から $a^2\gg 1$ となる。この場合は入射電子はきわめて大きな確率で障壁の内側にはいり込み，定常流でいえばそこに粒子がたまる，つまり長時間そこに滞在することになる。これが共鳴状態である。L が大きいほど電子が内側にはいりやすく，そのかわりまた出やすくもなる。(42)の条件を少しはずれると，すぐに

$$\frac{1}{a^2}\simeq\left(\frac{1}{kL}\sin k'r_c\right)^2$$

となってしまうので，(39)から $\cos\delta$ が共鳴エネルギー領域の前後で急激に $+1$ と -1 の間の変化をすることがわかる。すなわち δ は π だけ変化する。ところで(42)から $k'r_c$ が π の整数倍に近いことがわかるが，$k'r_c$

が π の整数倍というのは 障壁の厚さ×高さ を無限大(粒子が通りぬけられない)としたとき内側の箱の中で定常状態になる条件である。つまり箱の中の定常状態のエネルギーに近いエネルギーで外から電子がやってきたときに共鳴が起こる。ただし実際のポテンシャルの障壁は有限な厚みで，高さも必ずしも十分高くないから，壁を無限の厚みとしたときの定常状態のエネルギーと実際に共鳴が観測されるエネルギーの間にはずれができる。

位相の δ が急激に変わることから散乱断面積もそのエネルギー領域で急激な変化を示す。我々の簡単化したモデルでは $-kr_c+\delta$ が位相のずれであったが，一般にも部分波の位相のずれはエネルギーとともにゆるやかに変わる部分と共鳴を表わす急変化部分の和の形になり，近似的に

$$\eta \simeq \eta^{\mathrm{nr}} + \tan^{-1}\frac{\Gamma/2}{E_{\mathrm{r}}-E} \tag{43}$$

の形に書かれる。右辺第一項は非共鳴部分，第二項の E_{r} と Γ は定数で，それぞれ**共鳴エネルギー**，**共鳴の幅**を意味する。実際，第一項が無視できるくらいに小さいときにこの部分波の散乱断面積を求めると

$$\text{部分断面積} \propto \sin^2\eta = \frac{(\Gamma/2)^2}{(E-E_{\mathrm{r}})^2+(\Gamma/2)^2} \tag{44}$$

という原子核共鳴反応でよく知られた関数形が出てくる。(43)の第一項が大きいときは，二つの項の間の干渉により断面積にはピークや谷ができる。不確定性関係によって解釈するとエネルギー準位の幅 Γ は $\hbar/\Gamma$ という寿命に対応している。今の場合，作られた共鳴状態がこわれていく平均寿命である。ポテンシャル共鳴の代表として N_2 や CO 分子に 2～3 eV の電子を当てたときに見られる顕著な共鳴のピークを例にとれば，幅は 1 eV の程度はあるから，寿命は 10^{-15} sec を少し下まわる。しかし，2～3 eV (速度にして $0.8\sim1\times10^8$ cm/sec) の電子が分子の大きさ(1 Å 程度)を通過する時間とくらべるとまだ数倍は長い。

閉チャネル共鳴の例　これが閉チャネル共鳴となると幅は 0.1 eV, 0.01 eV, またはもっと狭いものもあるので，共鳴状態の寿命はきわめて長いことがわかる。この種の共鳴の代表的なものは標的原子の励起状態のすぐ下にできる。たとえば水素原子に電子を当てる場合 $2s$, $2p$ 励起のしきい値(約 10.2 eV)よりほんの少し低い入射エネルギーでこの種の共鳴がいくつも見られる。他の励起状態の下でも同様のことがある。これら共鳴状態を直観的に表現するなら，入射電子は原子をある状態に励起し，自分はエネルギーが負となって逃げられなくなってしまったものである。励起原子では原

子内の電子雲が空間的に大きく広がり，近づいた入射粒子は核の引力をある程度感ずることができて居心地のよい場所を比較的容易に見出すのである。エネルギーが負で逃げられないのは入射エネルギーが励起を起こすのに不足ならいつでもそうであるが，ただ励起原子の作る場の中の束縛状態(固有状態)の一つと同じ負のエネルギーでないとそのようなところに長く滞在できないのである。ポテンシャル散乱の場合もちょうど適当なエネルギーのときだけ負のイオンが比較的長時間存在できた。それと同じで，全系のエネルギーが負イオンの定常状態と一致するような入射エネルギーのときに共鳴が起こる。水素原子を $2s$ または $2p$ に励起し，入射電子が nl 軌道につかまったとすると

$$2s\ nl \text{ または } 2p\ nl \qquad (n\geq 2,\ l\leq n)$$

という一連の負のイオン状態が考えられる。ここでは二つの電子がともに励起状態にあり，励起エネルギーが一方の電子に集中するとその電子は外へ逃げられる。つまり有限な寿命で自分からこわれるイオンである。入射電子エネルギーにして 9.45 eV のところにある $H^-(2s^2\ {}^1S)$ や，9.68 eV のところにある $H^-(2s2p\,{}^3P)$ などがその例である。他の例として He をみると，

$$He^-:\ 1s2s^2\ {}^2S,\ 1s2s2p\ {}^2P,\ 1s3s^2\ {}^2S,\ 1s3s3p\ {}^2P$$

等があり，これらはそれぞれが対応する原子励起のしきい値より 0.5, 0.4, 0.4, 0.1 eV 低いところにある。また三電子励起状態

$$He^-:\ 2s^22p\ {}^2P\ (57.1\,\mathrm{eV}),\qquad 2s2p^2\ {}^2D\ (58.2\,\mathrm{eV})$$

等も知られている。このような共鳴状態の存在は，角度で積分してしまった断面積よりも，一定の方向に散乱されてくる電子の数のエネルギー変化を見ている方がつかまえやすい。最も低い励起状態のすぐ下に見られる共鳴は，当然弾性散乱としてだけ認められるが，もっと高い共鳴状態はいろいろな衝突過程の断面積に現われてくる。つまりそのエネルギーで可能な非弾性散乱にも弾性散乱におけると同じ入射エネルギーのところで，同じ幅で何かが起こるのである。特定の過程だけに現われて他の過程には同じエネルギー領域でなんら変わったことが見られないような現象は，中間の負イオン状態を経由する共鳴ではなく，その特定のチャネルでの多数の部分波間の干渉で起こった回折現象にほかならないであろう。また一つの共鳴状態は一定の角運動量をもつから，それがこわれて出てくる電子は特有の軌道角運動量をもち，それが角分布になんらかの形で反映する。

本節では中性原子(または分子)に電子が衝突する場合を考えたから，共鳴状態は負のイオンであった。もし標的が1価の正イオンであれば共鳴状態がちょうど中性となる。つまり中性原子の二重励起状態で，放置すればやがて一つの電子が逃げだせるようなものである。これは 5-3 で述べた自動電離状態にほかならない。

演 習 問 題　6.

1. 原子の分極率の公式(34)を証明せよ。

2. (18)中に現われるスピン関数

$$\frac{1}{\sqrt{6}}\{(\alpha(\sigma_1)\beta(\sigma_2)+\alpha(\sigma_2)\beta(\sigma_1))\alpha(\sigma_3)-2\alpha(\sigma_1)\alpha(\sigma_2)\beta(\sigma_3)\}$$

は，全スピンの大きさおよびその z 成分を表わす量子数がいずれも $+1/2$ であるような状態を表わす規格化された関数であることを示せ。

3. (25)を証明せよ。

4. かたよっていない電子線を水素原子に当てるときの散乱微分断面積は(13)のような平均値であった。$|f_{\alpha_0}^{+}|^2$, $|f_{\alpha_0}^{-}|^2$ を別個に決定するにはどのような実験をしたらよいか。

（ヒント　スピンの向きのそろった電子線，原子線を考える。）

7. 原子と原子，原子と原子イオンの衝突

ここでは電子にくらべて重い粒子，すなわち原子や分子，そのイオンなどの間の衝突を扱う。重粒子衝突でも，速度が大きいときはすでに述べた Born 近似が使える。実際5章の話のかなりの部分は電子衝突だけでなくイオン衝突でも使えるものであった。本章では，もっと遅い衝突でも用いられる重粒子衝突の近似法をいくつか紹介し，具体例として電荷移行過程について説明する。

7-1 衝突径数法

重粒子衝突では相対運動を記述する波動関数の波長が電子の場合よりもずっと短い。陽子の衝突なら 1 eV くらいから上で，もっと重い原子ではさらに低いエネルギーでも，波長が原子の大きさよりずっと小さくなる。そこでは波動性は電子の場合のように顕著には現われず，古典力学が相当よい近似で成り立つことになる。そこで重粒子衝突の理論ではしばしば相対運動を古典的に扱う。その場合でも原子の内部状態は量子論的に扱うのがふつうである。半ば古典的，半ば量子論的であるので**半古典論**とよばれることがある†。二つの重粒子の重心の相対位置ベクトル $\boldsymbol{R}$ が時間とともにどう変わっていくかは，適当な相互作用ポテンシャルを与えて古典力学

† 2-4 節で述べた WKB 法のような量子力学から古典力学へ移行する中間段階の理論を半古典論ということもある。なお似た用語で準古典論（quasiclassical theory）というものが使われることがあるが，これは量子力学によって計算されたポテンシャル曲面上で原子の運動を古典力学で扱う理論を意味するようである。

の式を解いてきめる。正確にいえば，非弾性散乱の前後で相互作用も変化するので，なんらかの平均的ポテンシャルを仮定しなければならない。幸い質量が電子よりはるかに大きいために，正面衝突またはそれに近い場合やごく低いエネルギーの衝突を除けば，粒子の軌道はそう大きくは曲げられない。そこで，近距離でだけ起こるような反応を論ずるのでないかぎり，相対運動は等速直進

$$\boldsymbol{R}=\boldsymbol{b}+\boldsymbol{v}\cdot t \qquad (1)$$

としてしまうことが多い。$\boldsymbol{v}$ は衝突の相対速度，t は時間，$\boldsymbol{b}$ は $\boldsymbol{v}$ に垂直にえらばれる。$\boldsymbol{b}$ の大きさ b は 2-1 で定義した衝突径数になっている。励起，電離，電荷移行等指定された過程の有効断面積 σ を求めるには，まず $\boldsymbol{b}$ のいろいろな値に対して1回の衝突あたりその過程が起こる確率 $P(b, \boldsymbol{v})$ を計算し，

$$\sigma=2\pi\int_0^\infty P(b, v)bdb \qquad (2)$$

によって σ を計算すればよい。このようなやり方を**衝突径数法**(impact parameter method)とよぶ。P を求めるには時間を含んだ波動方程式

$$\{H_{\mathrm{a}}+V(\boldsymbol{r}_{\mathrm{a}}, \boldsymbol{R}(t))\}\Psi(\boldsymbol{r}_{\mathrm{a}}, t)=i\hbar\frac{\partial\Psi(\boldsymbol{r}_{\mathrm{a}},t)}{\partial t} \qquad (3)$$

を解かなければならない。H_{a}，V は4章の(1)におけると同様の意味のものであるが，V の中の $\boldsymbol{R}$ がすでに時間の関数として与えられてしまっており，それに相当して相対運動のエネルギーがもはや式中に出てこないところが新しい点である†。4章の(2)にならって Ψ を H_{a} の固有関数で展開するのが最もふつうのやり方である。ただ，4章の(2)と違って，Ψ が時間を含む波動関数なので，展開に用いる関数も H_{a} の固有関数 φ_α そのものでは不十分で

$$H_{\mathrm{a}}(\boldsymbol{r}_{\mathrm{a}})\Psi(\boldsymbol{r}_{\mathrm{a}}, t)=i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\boldsymbol{r}_{\mathrm{a}}, t) \qquad (4)$$

を満たす関数

$$\Psi=\varphi_\alpha(\boldsymbol{r}_{\mathrm{a}})e^{-iE_\alpha t/\hbar} \qquad (5)$$

で展開しなければならない。

$$\Psi=\sum_\alpha c_\alpha(t)\varphi_\alpha(\boldsymbol{r}_{\mathrm{a}})e^{-iE_\alpha t/\hbar} \qquad (6)$$

4-1 におけると同様 φ_α は規格直交関数系をつくっているとする。この

† 演習問題4．で考えたのと同様に，必要ならば入射粒子の内部状態を考慮した式に拡張することは容易である。

展開式を(3)に代入し，左から特定の $\varphi_\alpha{}^*(\boldsymbol{r}_\mathrm{a})$ を掛けて $\boldsymbol{r}_\mathrm{a}$ で積分すると，c_α の満たすべき式として

$$i\hbar\frac{dc_\alpha}{dt}=\sum_\beta c_\beta(t)V_{\alpha\beta}(\boldsymbol{R}(t))\exp\left\{-\frac{i}{\hbar}(E_\beta-E_\alpha)t\right\} \tag{7}$$

が得られる。ここで

$$V_{\alpha\beta}(\boldsymbol{R}(t))=\int\varphi_\alpha{}^*(\boldsymbol{r}_\mathrm{a})V(\boldsymbol{r}_\mathrm{a},\ \boldsymbol{R}(t))\varphi_\beta(\boldsymbol{r}_\mathrm{a})d\boldsymbol{r}_\mathrm{a} \tag{8}$$

原子がはじめ φ_0 状態にあったとすれば，(7)を解く際の初期条件は

$$t\to-\infty\ \ \text{で}\ \ c_\alpha(t)\to\delta_{\alpha 0} \tag{9}$$

で与えられる。この条件下で連立微分方程式(7)を解き $c_\alpha(t=+\infty)$ が求められたら，1回の衝突あたりの遷移確率は

$$P(0\to\alpha;\ b,\ v)=|c_\alpha(\infty)|^2 \tag{10}$$

で与えられる。これを(2)に入れて積分することにより，有効断面積 $\sigma(0\to\alpha;v)$ が求められる。

摂動論の適用――Massey の判別条件　さて(7)は無数にある式の連立したもので，これを厳密に解くわけにいかないのは波動力学的な扱いの4章の(4)と同じである。よく用いられるのは摂動論である（付録C参照）。4章の(9)にならって $c_\alpha(t)$ をいろいろな次数の量の和とみれば

$$(\text{第0次の式})\qquad i\hbar\frac{dc_\alpha{}^{(0)}}{dt}=0$$

(9)によりその解は

$$c_\alpha{}^{(0)}(t)=\delta_{\alpha 0} \tag{11}$$

つぎに

$$(\text{第1次の式})\qquad i\hbar\frac{dc_\alpha{}^{(1)}}{dt}=\sum_\beta c_\beta{}^{(0)}(t)V_{\alpha\beta}\exp\left\{-\frac{i}{\hbar}(E_\beta-E_\alpha)t\right\}$$

$$=V_{\alpha 0}\exp\left\{\frac{i}{\hbar}(E_\alpha-E_0)t\right\} \tag{12}$$

を解いて

$$c_\alpha{}^{(1)}(t)=\frac{1}{i\hbar}\int_{-\infty}^{t}V_{\alpha 0}(\boldsymbol{R}(t))\exp\left\{\frac{i}{\hbar}(E_\alpha-E_0)t\right\}dt \tag{13}$$

衝突速度が十分大きいとき，この近似で求めた断面積は Born 近似の断面積と同じ結果を与えることが以前から知られている(Frame, 1931；Mott, 1931；Moiseiwitsch, 1966；Vinogradov, 1967)。

(13)を(7)の右辺に代入してもう一度積分すると第二次近似の係数が得られる。以下同様に高次の補正が原理的には求められるが，実際にはあまり

高次まで計算した例を聞かない。それをやるくらいならむしろ(7)で登場する状態の数を有限数で打ち切り，その範囲で連立微分方程式を解く方がよいからであろう。しかし連立方程式の解は実際に数値計算してみないとどんな答が出てくるか見当をつけにくい。多少定量的には不満足でも見通しのよいのが(13)のような摂動論の長所である。さて確率を求めるのに必要な振幅 $c_\alpha^{(1)}(\infty)$ は角振動数 $(E_\alpha-E_0)/\hbar\equiv\omega_{\alpha 0}$ で振動する因子と $V_{\alpha 0}$ との積を時間について積分したものになっている。$V_{\alpha 0}$ は相互作用の行列要素であるから，衝突する二つの原子がある程度の近距離にある間だけ大きな値をもち，時間積分にもその領域が主にきくのであろう。この最も重要な時間の長さは，相互作用を特徴づける長さを a とすると，$\tau=a/v$ の程度のものであろう。v は衝突の相対速度である。低いエネルギー状態間の遷移では $V_{\alpha 0}$ というものはそうやたらにはげしい変化をする関数ではないので，もしもこの時間 τ の間で $e^{i\omega_{\alpha 0}t}$ の方がはげしく振動しているとすると被積分関数の実数部，虚数部とも頻繁に正負の値を交互にとり，結局 $|c_\alpha^{(1)}(\infty)|^2$ としてみるとその値は著しく小さくなってしまうことになる。このことから $\omega_{\alpha 0}\tau\gg 1$ では遷移確率はきわめて小さいことが予想される。すなわち

$$\frac{a\cdot(E_\alpha-E_0)}{\hbar v}\gg 1 \quad \text{なら} \quad P(0\to\alpha)\ll 1 \tag{14}$$

これを **Massey の判別条件**とよぶことがある。一方速度がきわめて大きくなると衝突時間が短くなるので，当然時間積分もまた小さくならざるを得ない。そんなことから，大変荒っぽい関係ではあるが

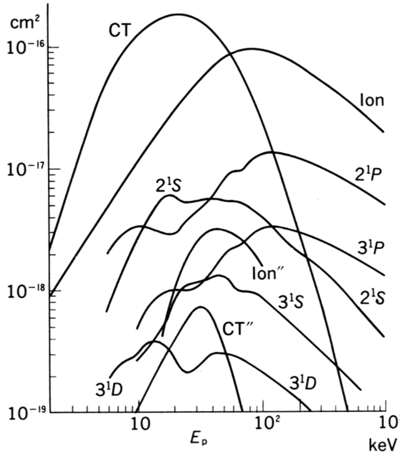
$$\frac{a\cdot(E_\alpha-E_0)}{\hbar v}\simeq 1 \tag{15}$$

となる速度 v のあたりで $c_\alpha^{(1)}(\infty)$，したがって励起断面積が最も大きくなることが期待される。a という距離はあまりはっきりしない量であるが，原子同士の衝突なら 1 Å の程度としておいてそうひどく間違っていることはないであろう。もしそうだとすると，換算質量 M を原子質量単位で，$E_\alpha-E_0\equiv\varDelta E$ および衝突のエネルギー $\frac{1}{2}Mv^2\equiv E$ を eV 単位で表わすことにして，(15)はつぎのように書ける。

$$\varDelta E\sqrt{\frac{M}{E}}\simeq 0.1 \tag{16}$$

ふつう $\varDelta E$ は 10 eV の程度であるから，たとえば陽子衝突(標的原子の質量に応じ $M=\frac{1}{2}\sim 1$) で原子を励起すると，断面積の極大は 10 keV あたりと

なる。7･1 図に陽子を He に当てたときのいくつかの非弾性過程について断面積を図示してある。測定された断面積のピークが 10 keV より高めに出ているのはイオン衝突で a がやや大きいからだとか，He 原子の励起や電離では $\varDelta E$ が 20～30 eV あるからだとか説明することもできるかもしれないが，もともと(15)はそんなにこまかいところまで予言できるものではないので，割合よく予想と実際が合っているというべきであろう。たいせつなことは，励起が可能となるエネルギーの最低値($\varDelta E$)よりもはるかに大きい入射エネルギーではじめて励起確率が大きくなるということである。すでに 5 章で見たように，ある程度速ければ電子衝突でも陽子衝突でも同じ速度での励起断面積に大差ない。陽子は電子よりはるかに重いため，電子の場合の非弾性散乱の断面積が大部分 100 eV 以下で極大をもつのに，陽子ではそれが 10～100 keV の領域にまでもち上げられているのである。



7･1 図　陽子と He 原子の間の各種非弾性衝突の断面積。CT は電荷移行，CT″ は二つの電子がいっしょにとび移る二重電荷移行，Ion は電離，Ion″ は二重電離，その他はそこに示した He の状態の励起。

なお，ひと口に励起・電離といっても，原子番号が少し大きくなると内殻電子を励起したり電離したりするのに要するエネルギーは外殻電子の場合にくらべて桁違いに大きいことに注意しよう。たとえば Si 原子の最内殻(K 殻)から 1s 電子を 1 個電離させるにはおよそ 1.8keV 以上のエネルギーが必要であり，Ar では 3.2keV になる。このように $\varDelta E$ が大きくなると，それに応じて直接内殻電離の断面積が極大になる相対運動エネルギーも著しく大きくなる。ただし，このように大きなエネルギーの移行を可能にするには入射イオンは K 殻電子のすぐ近くを通らなければならないであろうから，(15)式の a は 1Åよりはかなり

小さなものとなり，(16)の近似式をそのまま用いることはできない。陽子を衝突させて Ar の K 殻，L 殻$(2s, 2p)$の電子を電離させる断面積の極大は，それぞれ 10 MeV，1 MeV 付近にある。

もっと進んだ扱い――ポテンシャル曲線の交差　(16)から，室温の気体中での原子同士の衝突では $E\simeq\frac{1}{30}$eV であるから(16)は $\Delta E\simeq 1/\sqrt{3000M}$ となり，軽い原子の衝突としても $\Delta E\ll 1$eV でないと事実上非弾性衝突は起こりそうにない。スピン-軌道相互作用によって作られる微細構造準位間の遷移がようやく可能な程度である。ところがあんがい室温気体中でも Na を 2^2P 状態(ナトリウムランプの黄色の光である D 線を放出する状態)から基底状態に引き降ろすなど ΔE が 1～2 eV もある反応がかなり容易に起こることがある。そこまでいかなくても(14)の条件にあてはまる数十 eV という低いエネルギーのイオン衝突で，しばしば十分に測定できる大きさの断面積が見つかり，しかもその断面積はエネルギーの関数として複雑に変動していることがある。これら一連の，(14)に違反するような現象を理解するためには，(13)という最も簡単な近似ではいけないのである。

波動力学での扱いでも，おそい衝突では 4 章の(20)のように相互作用の対角要素を必ずしも小さくないとした近似法があった。衝突径数の方法でもそのような近似を考えることができる。すると第 0 次の式は

$$i\hbar\frac{dc_\alpha^{(0)}}{dt}=V_{\alpha\alpha}c_\alpha^{(0)} \tag{17}$$

となるから，その解は

$$c_\alpha^{(0)}(t)=\delta_{\alpha 0}\exp\left(-\frac{i}{\hbar}\int_{-\infty}^{t}V_{00}dt\right) \tag{18}$$

となる。そこで第一次近似の式は

$$i\hbar\frac{dc_\alpha^{(1)}}{dt}=V_{\alpha\alpha}c_\alpha^{(1)}+V_{\alpha 0}\exp\left\{-\frac{i}{\hbar}(E_0-E_\alpha)t-\frac{i}{\hbar}\int_{-\infty}^{t}V_{00}dt\right\} \tag{19}$$

となり，ここで

$$c_\alpha^{(1)}=D_\alpha^{(1)}(t)\exp\left(-\frac{i}{\hbar}\int_{-\infty}^{t}V_{\alpha\alpha}dt\right) \tag{20}$$

と変換して $D_\alpha^{(1)}$ を求めると

$$D_\alpha^{(1)}(\infty)=\frac{1}{i\hbar}\int_{-\infty}^{\infty}dtV_{\alpha 0}(\boldsymbol{R}(t))\exp\left\{\frac{i}{\hbar}\int_{-\infty}^{t}\gamma(t)dt\right\} \tag{21}$$

$$\int_{-\infty}^{t}\gamma(t)dt\equiv(E_\alpha-E_0)t+\int_{-\infty}^{t}(V_{\alpha\alpha}-V_{00})dt \tag{22}$$

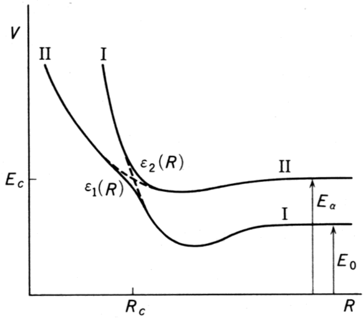
となることがわかる。これを見ると，もしもある領域で

$$E_\alpha - E_0 + V_{\alpha\alpha} - V_{00}$$

が0かきわめて小さくなってくれるなら，そこでは t がふえても(22)はほとんど変わらないから，振動因子もその領域だけはほとんど振動しないことになり，正負の消し合いも起こらず $D_\alpha^{(1)}(\infty)$ も大きくなる。このようなことは

$$E_\alpha + V_{\alpha\alpha}(\boldsymbol{R}) \simeq E_0 + V_{00}(\boldsymbol{R}) \quad (23)$$

となるような場所を通過するときに起こる。$V_{\alpha\alpha}$, V_{00} はそれぞれ原子が α 状態，基底状態におかれたままで近づくときの原子間ポテンシャルで，



7・2 図　ポテンシャル曲線の交差（Ⅰは近似的に E_0+V_{00}，Ⅱ は近似的に $E_\alpha+V_{\alpha\alpha}$ で表わされるエネルギー曲線である。）

(23)は7・2図に示すように二つのポテンシャル曲線の交差を意味する。

もっとも，$V_{\alpha\alpha}$ や V_{00} は原子同士が近づいたときもゆがまず，孤立原子のときと同じ電荷分布を維持するとして出した相互作用ポテンシャルであるから，正確なポテンシャルとはいえないかもしれない。おそい衝突では，原子間距離 R を固定したときの全系の電子状態の固有状態を求め，その固有エネルギーを R の関数とみたものを原子間ポテンシャルとする方がよいであろう。このような考えは次節でさらにおし進めることにするが，とにかくそのようにして求められた二つの断熱ポテンシャルは7・2図の点線のように交差することもあり，また図の実線のようになってしまうこともある。二つの電子状態の対称性（核を結ぶ軸のまわりの回転や核を含む平面に関する鏡映等に対する符号変化の有無，スピン多重度等）が合致するときは一般に図の実線 $\varepsilon_1(R)$, $\varepsilon_2(R)$ のように断面ポテンシャルは分かれて交わることがないが（これを擬交差(pseudocrossing)という），この場合も $R=R_c$ の付近で接近しているので，この近所では(21)への寄与が大きくなる。もちろん衝突系のエネルギーはポテンシャル交差点のエネルギー E_c より十分大きくなければならない。例えば

$$A^+ + B^- \longrightarrow A + B \quad (24)$$

のような電子の移動を伴う反応では，相対運動のエネルギーを除けば A^+

$+B^-$ の方が A+B よりエネルギーが高い。(一般に電子が中性原子に付着して負イオンになるときの結合エネルギーはせいぜい 1〜2 eV であるのに反し，電離エネルギーはアルカリ原子でも 4〜5 eV，その他ではもっとずっと大きい)。A^+ と B^- が近づくとき，この系のポテンシャル・エネルギーは Coulomb 引力のためにどんどん下がるのに対し，A と B が近づくときはかなり近くにくるまでそのエネルギーはあまり大きくは変わらない。このために二つのポテンシャル曲線は交差する可能性が大きい。したがって(24)のような反応はごく低エネルギーの衝突でも大きな確率で進行する見込みがある。

ポテンシャルの交差がある場合の遷移確率は古く 1930 年初期に Landau や Zener(ジーナ)によって求められ，その信頼性などについては 1960 年頃 Nikitin(ニキチン)その他多くの人によって研究された。無限にゆっくり核運動が進行するときには系は ε_1 または ε_2 の一方にそって近づきまた遠去かる。しかし，おそくても有限な速度で衝突するときには ε_1, ε_2 よりもむしろ I, II にそっての運動の方が散乱をよく表わすことがあり，どちらの表現が より現実的であるかは $V_{\alpha 0}$ の大きさによって変わる。

Landau と Zener が導いた公式は今もしばしば用いられているので，ここに書いておくことにするが導出は省略する(巻末文献参照)。交差点を一回通過するとき，二つの断熱ポテンシャル(7·2 図の実線)間で遷移する確率は

$$p=\exp(-2\delta), \qquad \delta=\frac{\pi|H_{12}(R_c)|^2}{\hbar v(R_c)|\varDelta F(R_c)|} \tag{25}$$

で与えられる。$H_{12}(R_c)$ は電子系のハミルトニアンの行列要素の $R=R_c$ での値で，前述の 2 準位近似(0 と α の 2 状態だけを考える)ならば $V_{\alpha 0}(R_c)$ に相当する。別の言い方をするなら，$|H_{12}(R_c)|$ は $R=R_c$ での二つの断熱ポテンシャル曲線の間隔(エネルギー差)の半分である。$v(R_c)$ は $R=R_c$ を通過するときの動径方向の相対速度，もちろん衝突系のエネルギー E は E_c より大きくて $v(R_c)$ は実数である場合を考えている。最後の $|\varDelta F(R_c)|$ は，7·2 図の I, II が $R=R_c$ 付近でそれぞれ直線で近似できるとしてその傾きの差の絶対値である。断熱曲線が $R=R_c$ で大きく離れていると $|H_{12}(R_c)|$ が大きいから，p は小さくなる。また I, II の傾きがかなり異っていて $v(R_c)$ が大きいような場合は，$v(R_c)|\varDelta F(R_c)|$ が大きいから，δ は小さく p は 1 に近くなる。これは一方の断熱曲線に沿って

R_c を通過する（そのときポテンシャル曲線の傾きが急激に変わる）よりも，Ｉのまま，またはIIのままで進む（断熱曲線の間で遷移する）ほうが起こりやすいということである。

さて，一回の衝突では遠くから近づいてきて R_c を通過したあと，離れていくときにもう一度 R_c を通過するから，これら２度の通過のうちどちらか一方だけで遷移することが最終的に異った電子状態となって離れていくための条件である。こうして一回の衝突での正味の遷移確率は

$$P=2p(1-p) \tag{26}$$

となる。もっとていねいにこの問題を扱うと，$R<R_c$ の領域で曲線Ｉに沿って近づき反射されるか，IIに沿って近づき戻っていくかの２通りの運動が可能で，２回目に R_c に戻ってきたときの波動関数の位相は二つの径路で異なるはずである。それにより反射波の干渉が生ずる結果，全確率は

$$P=4p(1-p)\sin^2\tau \tag{27}$$

の形となる。τ は上述の位相差である。τ について平均をとり，$\sin^2\tau$ を 1/2 でおきかえると(26)に戻る。

1990 年代にはいってポテンシャル曲線間の遷移についてもう一度詳細に検討され，公式(25)が改善されたほか，(25)が使えないような条件の場合についてもそれに応じた精度のよい近似式が与えられている(Zhu, Nakamura, 1993)。7･2 図の場合，R_c でのＩ，IIの傾きを F_1, F_2 とし（R に関する微分係数の符号を変えたもので $F_1>F_2>0$），衝突系の換算質量を μ として，二つの無次元量 α，β を定義する。

$$\alpha=\frac{\sqrt{F_1F_2}(F_1-F_2)\hbar^2}{16\mu|H_{12}(R_c)|^3}, \qquad \beta=\frac{(E-E_c)(F_1-F_2)}{2|H_{12}(R_c)|\sqrt{F_1F_2}} \tag{28}$$

α は常に正であるが，β は負になる場合にも以下の公式が使えることを注意しておく。これらの量を用いると(25)式で定義された δ は

$$\delta=\frac{\pi}{8\sqrt{\alpha|\beta|}} \tag{29}$$

と書ける。α と β の大小関係に応じて別々の近似式が提案されているが，たとえば $\beta\gtrsim\dfrac{\alpha}{2}$ のときは

$$p=\exp\left\{-2\delta\left(\frac{2}{1+\sqrt{1+\frac{1}{\beta^2}}}\right)^{\frac{1}{2}}\right\} \tag{30}$$

が Landau-Zener 公式(25)の改良になっている。$\beta\gg1$ では(25)と差がないが，低エネルギーになって β が小さくなっても(30)はよい近似となっ

ている。Landau-Zener の公式は適用範囲がかなり限られているので，精度よく遷移確率を求めたいときには新しい公式(30)等を用いることが望ましい。

以上で(25)によって計算をするにしても，(30)から衝突あたりの正味の遷移確率 P を求めるにしても，得られた P は衝突径数 b の関数であり，(2)式の積分をすることによって断面積が求められる。

7-2 PSS 法

原子同士の相対速度が原子の中の電子の軌道運動速度にくらべて十分小さいときには，電子状態は原子間距離Rを固定したときの固有状態に近いものと考えられる。Rが小さくなれば原子間で電子の往来もはげしくなり，どの電子がどちらの原子に属するということもきめられなくなる。ちょうど二原子分子の電子状態を考えているのと同じことである。もしこのような考え方が正しいなら，衝突している間の電子状態を表わすには，孤立原子の波動関数から出発するよりは，上記のような分子の電子状態を表わす関数(原子間相互作用の影響を取り入れて求めた定常状態であるので，**Perturbed Stationary State**，略して **PSS** とよぶことがある。このことから以下の計算法を PSS 法という)から出発した方が実際的であると思われる。そのような理論のたて方をごく簡単に紹介しておこう。

まずRを固定したところで，全系の電子状態に関する固有値問題を解かなければならない。その式は

$$\left\{-\frac{\hbar^2}{2m_e}\sum_{j=1}^{N}\nabla_j{}^2+V(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2,\cdots,\boldsymbol{r}_N;\boldsymbol{R})-\varepsilon_\lambda(R)\right\}\chi_\lambda(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2\cdots,\boldsymbol{r}_N;\boldsymbol{R})=0 \tag{31}$$

の形をしている。全系でN個の電子があるとし，その位置座標を $\boldsymbol{r}_j(j=1,\cdots,N)$ とした。固有関数 χ_λ および固有エネルギー ε_λ はいずれも核間距離をパラメターとして含んでいる。衝突を表わす全系の波動関数(これは電子状態のほかに核の運動まで含んでいる)Ψを χ_λ で展開する。

$$\Psi=\sum_\lambda F_\lambda(\boldsymbol{R})\chi_\lambda(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2,\cdots,\boldsymbol{r}_N;\boldsymbol{R}) \tag{32}$$

F_λ をきめるためにこの Ψ を全系の波動方程式

$$(T+V-E)\Psi=0 \tag{33}$$

に代入し，左から $\chi_\lambda{}^*$ を掛けて電子座標で積分して F_λ の満たす方程式を

出す。ここでTは運動エネルギーで全系の重心が止まっている座標系では

$$T=-\frac{\hbar_2}{2M}\nabla_R{}^2-\frac{\hbar^2}{2m_e}\sum_{j=1}^{N}\nabla_j{}^2-\frac{\hbar^2}{2(M_A+M_B)}\sum_{ij}\nabla_i\cdot\nabla_j \tag{34}$$

と書かれる。第一項は核の相対運動のエネルギーで，$M=M_AM_B/(M_A+M_B)$，(M_A と M_B は二つの核の質量)である。(34)の第二項は電子の運動エネルギー，第三項は二つの核の重心と全系の重心とが少しずれている(電子質量が有限であるため)ことによる補正項である。しかし第三項は第二項にくらべて $m_e/(M_A+M_B)$倍の程度の小さい値しかもたないから通常無視される。ここでも以下では第三項を省略することにする。つぎに(33)のVは(31)の V と同じで，系の中のすべての粒子相互の Coulomb 引力・斥力ポテンシャルの和である。最後に E は全系のエネルギーを表わす。そこで，すでに述べたやり方で F_λ の満たす式を求めると

$$\{\nabla_R{}^2+k_\lambda{}^2-U_\lambda(R)\}F_\lambda(\boldsymbol{R})+2\sum_\mu\nabla_RF_\mu(\boldsymbol{R})\cdot\int\cdots\int\chi_\lambda{}^*\nabla_R\chi_\mu d\boldsymbol{r}_1\ \cdots\ d\boldsymbol{r}_N$$
$$+\sum_\mu F_\mu(\boldsymbol{R})\int\cdots\int\chi_\lambda{}^*\nabla_R{}^2\chi_\mu d\boldsymbol{r}_1\ \cdots\ d\boldsymbol{r}_N=0 \tag{35}$$

となる。ここで

$$\left.\begin{aligned}U_\lambda(R)&=\frac{2M}{\hbar^2}\{\varepsilon_\lambda(R)-\varepsilon_\lambda(\infty)\}\\ k_\lambda{}^2&=\frac{2M}{\hbar^2}\{E-\varepsilon_\lambda(\infty)\}\end{aligned}\right. \tag{36}$$

$U_\lambda(R)$が断熱ポテンシャルに相当する。相互作用の直接の効果は，すべてχ_λ の決定の段階で考慮されているので，(35)で $\lambda\neq\mu$ の二つの関数 F_λ，F_μ を結びつけているのは 4 章の(4)や本章(7)におけるようなVの行列要素ではなくて，∇_R または $\nabla_R{}^2$ の行列要素になっている。χ_λ がパラメターとして $\boldsymbol{R}$ に依存し，原子の相対位置が変わるにつれて χ_λ も変わっていくことが遷移を引き起こす原因となる。さらに $\nabla_R\chi_\lambda$ のおおよその大きさが(原子の世界での長さの代表である Bohr 半径 a_0 を用いて) $a_0{}^{-1}\chi_\lambda$ の程度をこえないとみると，(35)の μ についての和のうち $\mu=\lambda$ の項(弾性散乱ポテンシャルへの補正項の役割をもつ)は核の運動エネルギーにくらべて小さく無視されることがわかる。たとえば $\nabla_R{}^2$ を含む対角項は

$$\int\cdots\int\chi_\lambda{}^*\nabla_R{}^2\chi_\lambda d\boldsymbol{r}_1\ \cdots\ d\boldsymbol{r}_N\lesssim a_0{}^{-2}$$

であるから，本来の波動方程式でかかっていた $\hbar^2/2M$ の因子を含めると

$$\frac{\hbar^2}{2m_e a_0{}^2}\cdot\frac{m_e}{M}=13.6\,\mathrm{eV}\times\frac{m_e}{M}$$

の程度をこえないことになり，質量の比 m_e/M が小さいために十分無視できる。$\nabla_R\chi_\lambda$ の項には $\nabla_R F_\lambda$ も含まれ，これは $k_\lambda F_\lambda$ の程度の量であるから衝突エネルギーによってその主要度が変わるが十分低いエネルギーではやはり無視できるであろう。このようにして(35)の非対角項によって異なった状態の間の遷移が起こるのであるが，上と同様の考え方によればこれら非対角項もあまり大きくはなさそうなので，これらを摂動項とみて摂動計算を行なうことができるであろう。これは **4** 章(20)のひずみ波近似と似た扱いである。

本節で述べた PSS 法は，半古典的な理論の枠の中でも考えられる。すなわち，**7-1** におけると同様原子の相対運動 $\boldsymbol{R}(t)$ を古典的に扱うと，(31)の解は $\boldsymbol{R}$ を通じて時間の関数になる。そこで(6)に相当する展開として

$$\Psi=\sum_\lambda c_\lambda(t)\chi_\lambda(\boldsymbol{r}_1,\ \cdots,\ \boldsymbol{r}_N;\ \boldsymbol{R}(t))\exp\left\{-\frac{i}{\hbar}\int_{-\infty}^t \varepsilon_\lambda(R(t))dt\right\} \tag{37}$$

をとり，(3)に相当する波動方程式に代入すると c_λ の満たす式として

$$\frac{dc_\lambda}{dt}=-\sum_{\lambda'} c_{\lambda'}(t)\left(\lambda\left|\frac{\partial}{\partial t}\right|\lambda'\right)\exp\left\{\frac{i}{\hbar}\int_{-\infty}^t(\varepsilon_\lambda-\varepsilon_{\lambda'})dt\right\} \tag{38}$$

が得られる。ここで

$$\left(\lambda\left|\frac{\partial}{\partial t}\right|\lambda'\right)=\int\cdots\int\chi_\lambda{}^*\frac{\partial}{\partial t}\chi_{\lambda'}d\boldsymbol{r}_1\ \cdots\ d\boldsymbol{r}_N,\qquad \frac{\partial}{\partial t}=\frac{d\boldsymbol{R}}{dt}\cdot\nabla_R \tag{39}$$

である。相対運動の古典軌道 $\boldsymbol{R}(t)$ を求めるときに球対称ポテンシャルを用いるならば，軌道は一つの平面内におさまる。相対位置ベクトル $\boldsymbol{R}$ はその長さ R と向きの二つで指定できる。向きとしては，例えば衝突のずっと以前($t\to-\infty$)における $\boldsymbol{R}$ の方向を基準にとって，それからのはずれの角 Θ を用いればよい。こうして時間微分は

$$\frac{\partial}{\partial t}=\frac{dR}{dt}\frac{\partial}{\partial R}+\frac{d\Theta}{dt}\frac{\partial}{\partial\Theta} \tag{40}$$

のように二つの部分に分けられる。2 原子系の電子の角運動量の軸方向成分を表わす量子数(付録 **A-3** 参照) Λ を用いて電子状態を分類するならば，上式右辺第 1 項は $\varDelta\Lambda=0$，すなわち Λ が等しい電子状態間の遷移をもたらし(さきに扱ったポテンシャル曲線擬交差の場合がこれに相当)，第 2 項は $\varDelta\Lambda=\pm1$ のときに遷移を起こす。これら 2 項はそれぞれ**動径結合**(radial coupling)**項**，**回転結合**(rotational coupling)**項**とよばれる。第 2

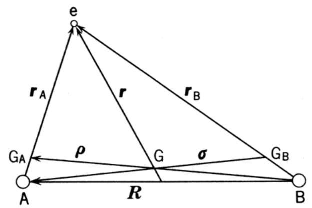
項の係数 $d\Theta/dt$ は，衝突径数 b，動径方向の速度 $v(R)$ を用いると $bv(R)/R^2$ に等しいから，R の小さなところで効果的である。

7-3 電荷移行

重粒子衝突の例として水素原子と同イオンの間の**電荷移行**†

$$H + H^+ \longrightarrow H^+ + H \tag{41}$$

を考えよう。ここでは二つの陽子は区別できる粒子として扱うことにする。これら二つの陽子を A, B と名づけ，7·3 図のような相対位置座標をえらぶ。衝突前は電子がAの核のまわりの束縛状態 $\varphi_i(\boldsymbol{r}_A)$ にあり，衝突後はBのまわりの $\varphi_f(\boldsymbol{r}_B)$ に移るとしよう。系のポテンシャル・エネルギーは



7·3 図　電荷移行での座標のとり方。G_A, G_B はそれぞれ e と A, e と B の重心。$\boldsymbol{r}$ の起点は A と B の重心。G は $\boldsymbol{r}$, $\boldsymbol{\rho}=\overrightarrow{BG_A}$, $\boldsymbol{\sigma}=\overrightarrow{G_BA}$ の交点で全系の重心。

$$V=-\frac{e^2}{r_A}-\frac{e^2}{r_B}+\frac{e^2}{R} \tag{42}$$

であるが，運動エネルギーにはつぎの2通りの書き方が可能である。ただし全系の重心が静止している座標系で考えることにする。

$$T=-\frac{\hbar^2}{2}\frac{m_e+M_A}{m_eM_A}\nabla_A{}^2-\frac{\hbar^2}{2}\frac{m_e+M_A+M_B}{(m_e+M_A)M_B}\nabla_\rho{}^2 \tag{43 a}$$

$$=-\frac{\hbar^2}{2}\frac{m_e+M_B}{m_eM_B}\nabla_B{}^2-\frac{\hbar^2}{2}\frac{m_e+M_A+M_B}{(m_e+M_B)M_A}\nabla_\sigma{}^2 \tag{43 b}$$

ここに $\nabla_A{}^2$, $\nabla_B{}^2$, $\nabla_\rho{}^2$, $\nabla_\sigma{}^2$ はそれぞれ座標 $\boldsymbol{r}_A$, $\boldsymbol{r}_B$, $\boldsymbol{\rho}$, $\boldsymbol{\sigma}$ に関する Laplace 演算子である。またいま考えている(41)では M_A, M_B は A, B 二つの陽子の質量で等しいが，一方を重陽子でおきかえるなどしても使えるように一応区別しておく。(43 a)の第一項は電子とAの相対運動，第二項は「e と Aの系の重心」とBの相対運動である。同様に(43 b)の二つの項は電子とBの相対運動，「e と B の系の重心」と A との相対運動を表わす。このように衝突の前後での運動エネルギーの表現が変わるのは**組み替え衝突**(rearrangement collision)の特徴である。

---

† charge transfer. 別名 electron transfer. またイオンの立場からすれば電子をつかまえることになるので electron capture (電子捕獲)ともよばれる。

まず，Schrödinger 方程式 $(T+V-E)\Psi=0$ を

$$\left\{-\frac{\hbar^2}{2}\frac{m_e+M_B}{m_eM_B}\nabla_B{}^2-\frac{\hbar^2}{2}\frac{m_e+M_A+M_B}{(m_e+M_B)M_A}\nabla_\sigma{}^2-\frac{e^2}{r_B}-E\right\}\Psi$$
$$=-\left\{\frac{e^2}{R}-\frac{e^2}{r_A}\right\}\Psi$$

と書いておき，左辺の Ψ を

$$\Psi=\sum_\alpha\varphi_\alpha(\boldsymbol{r}_B)F_\alpha(\boldsymbol{\sigma}) \tag{44}$$

のようにBのまわりの固有関数で展開し，両辺に左から $\varphi_f{}^*(\boldsymbol{r}_B)$ を掛けて電子座標で積分すると

$$\left\{-\frac{\hbar^2}{2}\frac{m_e+M_A+M_B}{(m_e+M_B)M_A}\nabla_\sigma{}^2+E_f-E\right\}F_f(\boldsymbol{\sigma})$$
$$=-\int\varphi_f{}^*(\boldsymbol{r}_B)\left(\frac{e^2}{R}-\frac{e^2}{r_A}\right)\Psi d\boldsymbol{r}_B$$

ここで E_f は f 状態にある水素原子のエネルギーである。さらに

$$E-E_\alpha=\frac{\hbar^2}{2}\frac{m_e+M_A+M_B}{(m_e+M_B)M_A}k_\alpha{}^2 \tag{45}$$

とおいて衝突後の相対運動の波数 k_α を導入すると，

$$(\nabla_\sigma{}^2+k_f{}^2)F_f(\boldsymbol{\sigma})=\frac{2M_A(m_e+M_B)}{\hbar^2(m_e+M_A+M_B)}\int\varphi_f{}^*(\boldsymbol{r}_B)\left(\frac{e^2}{R}-\frac{e^2}{\boldsymbol{r}_A}\right)\Psi d\boldsymbol{r}_B \tag{46}$$

右辺に未知関数 Ψ があるが，これを既知のようにみなせば，4章の(13)から(14)を導いたと同じやり方で解け，得られた F_f の漸近形から散乱振幅を出せば

$$f(\mathrm{A},\,\mathrm{i}\to\mathrm{B},\,\mathrm{f})$$
$$=-\frac{1}{4\pi}\frac{2M_A(m_e+M_B)}{\hbar^2(m_e+M_A+M_B)}\iint e^{-i\boldsymbol{k}_f\cdot\boldsymbol{\sigma}}\varphi_f{}^*(\boldsymbol{r}_B)\left(\frac{e^2}{R}-\frac{e^2}{r_A}\right)\Psi d\boldsymbol{\sigma}d\boldsymbol{r}_B \tag{47}$$

Born 近似　(47)はまだ厳密な式である。ここで右辺の Ψ に衝突前の波動関数

$$e^{i\boldsymbol{k}_i\cdot\boldsymbol{\rho}}\varphi_i(\boldsymbol{r}_A)$$

を代入したものが Born 近似である。ただし $\boldsymbol{k}_i$ は衝突前の原子とイオンの相対運動の波数ベクトル。このようにして

$$f^{\mathrm{Born}}(\mathrm{A},\,\mathrm{i}\to\mathrm{B},\,\mathrm{f})\propto\iint e^{-i\boldsymbol{k}_f\cdot\boldsymbol{\sigma}+i\boldsymbol{k}_i\cdot\boldsymbol{\rho}}\varphi_f{}^*(\boldsymbol{r}_B)\varphi_i(\boldsymbol{r}_A)\left\{\frac{e^2}{R}-\frac{e^2}{r_A}\right\}d\boldsymbol{\sigma}d\boldsymbol{r}_B \tag{48}$$

実際にこの積分を行なうには積分変数を $\boldsymbol{r}_\mathrm{A}$，$\boldsymbol{r}_\mathrm{B}$ にえらぶのがふつうである。この式で φ_i と φ_f とは異なる中心のまわりの原子軌道関数であり直交しない。このために単純な励起や電離の Born 近似では消えてしまう e^2/R（核同士の斥力）が残っているのが特徴的である。さらに φ_i，φ_f がそれぞれ原子の正確な波動関数であることを用いると，(48)の相互作用を

$$\frac{e^2}{R}-\frac{e^2}{r_\mathrm{A}} \longrightarrow \frac{e^2}{R}-\frac{e^2}{r_\mathrm{B}}$$

と変えても散乱振幅には変わりないことが示される。しかし仮に φ_i，φ_f が正確にわからず，近似関数を用いているとすると｛ ｝の中にどちらをとるかで結果が異なり，しかもどちらをえらぶべきかについて一般的な方針が立たない。水素型原子以外では原子の固有関数が厳密にわかっているものはないので，いつもこの困難が残ることになる。｛ ｝内の 2 通りの量は衝突後および衝突前の系での原子・イオン間相互作用のポテンシャルであるところから，そのどちらをえらぶべきかで違う結果になってしまう困難を **post-prior discrepancy** とよぶことがある。この困難を除くにはできるだけ正確な原子の固有関数を用いるか，この種の困難が現われないような別の計算法を考えだすほかはない。

さて(48)を計算した結果によると，高エネルギーでは(41)の有効断面積が入射エネルギー E の関数として E^{-6} に比例して急速に減少することがわかっている。なぜ単純な励起などと著しく違うこのような性質をもつのかを定性的に示すために，(48)で独立変数として $\boldsymbol{R}$ と $\boldsymbol{r}$ を用いてみよう。すると $M_\mathrm{A}=M_\mathrm{B}$ の場合について書けば

$$\boldsymbol{\sigma}=\boldsymbol{R}-\frac{m_\mathrm{e}}{m_\mathrm{e}+M_\mathrm{B}}\boldsymbol{r}_\mathrm{B}=\boldsymbol{R}-\frac{m_\mathrm{e}}{m_\mathrm{e}+M_\mathrm{B}}\left(\boldsymbol{r}+\frac{1}{2}\boldsymbol{R}\right)$$

同様に

$$\boldsymbol{\rho}=\boldsymbol{R}+\frac{m_\mathrm{e}}{m_\mathrm{e}+M_\mathrm{A}}\left(\boldsymbol{r}-\frac{1}{2}\boldsymbol{R}\right)$$

これらの式のうち $(1/2)\boldsymbol{R}$ を含む項は，小さな値をもつ質量比が掛かっているために第一項の $\boldsymbol{R}$ にくらべて無視できる。$\boldsymbol{r}$ を含む項を(48)の指数関数の中に入れると

$$\begin{aligned}&\exp\left(i\frac{m_\mathrm{e}}{m_\mathrm{e}+M_\mathrm{B}}\boldsymbol{k}_\mathrm{f}\cdot\boldsymbol{r}+i\frac{m_\mathrm{e}}{m_\mathrm{e}+M_\mathrm{A}}\boldsymbol{k}_\mathrm{i}\cdot\boldsymbol{r}\right)\\&\quad=\exp\left(\frac{i}{\hbar}\frac{m_\mathrm{e}M_\mathrm{A}}{m_\mathrm{e}+M_\mathrm{A}+M_\mathrm{B}}\boldsymbol{v}_\mathrm{f}\cdot\boldsymbol{r}+\frac{i}{\hbar}\frac{m_\mathrm{e}M_\mathrm{B}}{m_\mathrm{e}+M_\mathrm{A}+M_\mathrm{B}}\boldsymbol{v}_\mathrm{i}\cdot\boldsymbol{r}\right)\end{aligned}$$

原子・イオン相対速度 $\boldsymbol{v}_i$, $\boldsymbol{v}_f$ が衝突の前後であまり変わらないとしてこれを $\boldsymbol{v}$ とおくと，上記の量は近似的ではあるが一層見やすい形

$$\exp\left(i\frac{m_e \boldsymbol{v}}{\hbar}\cdot\boldsymbol{r}\right) \tag{49}$$

となる。$\boldsymbol{v}$ が大きいときはこれははげしく振動し，$\boldsymbol{r}$ についての積分を小さくしてしまうのである。(49)は質量 m_e をもつ電子がAからBへ移ることによって生ずる $m_e\boldsymbol{v}$ の運動量移行の効果を表わしている。以前は，重心静止系での電子の速度が，移行にともなって $\boldsymbol{v}$ だけ変わると考えられ，移行断面積が高エネルギー衝突になると急速に小さくなるのは大きな速度変化が起こりにくいためと解釈されていた。この解釈の是非を明らかにするには，電子の波動関数を座標空間から速度(あるいは運動量)空間に変換してみるとよい。原子核(正確には原子の重心)のまわりの電子の運動は，位置空間で広がった波動関数によって表わされているのと同様に，運動量空間でも広がった分布をしている。Aのまわりにいるときと Bのまわりにいるときでは，相対速度 $\boldsymbol{v}$ に対応して電子の運動量分布の中心がベクトル空間でずれている。フーリエ変換によって Born 近似の散乱振幅を運動量表示に書き直してみた結果，重心静止系で見た電子速度は移行前後で変わらないことがわかった(Toshima，1979)。したがって，相対速度 v が増すにつれて散乱振幅が急激に減少するのは，電子の運動量変化が原因ではなく，始状態・終状態に対応する電子の速度分布の重なりが急速に減少するためと解釈される。

つぎに，Born の第二次近似まで進めると，高速度衝突での断面積は $E^{-11/2}$ に比例し，高エネルギーで第一次近似より大きくなりうることが示されている(R. M. Drisko, 1955)。そもそも粒子の組み替え反応では Born 級数［4章の(9)のように高次の項まで求めて加えたもの］が収束するかどうかわからないなどという議論もあって，高速度の極限での(41)の断面積のふるまいは多くの論文の主題となったが，ここではこれ以上立ち入らないことにする。**7·1** 図で電荷移行の断面積が他の断面積と違って高エネルギー領域で急速に減少し，上記の理論と定性的に合致していることを指摘しておくだけにしよう。なお，衝突速度が極めて大きくなると，光放出をともなう電子移行が主要となることをつけ加えておく。

低エネルギーでの電荷移行　衝突エネルギーがもっと低くなると(49)の因子はさほど重要でなくなり，(48)の指数関数は電子質量を核質量にくら

べて無視した近似

$$\exp(-i\boldsymbol{k}_{\mathrm{f}}\cdot\boldsymbol{R}+i\boldsymbol{k}_{\mathrm{i}}\cdot\boldsymbol{R})$$

に近づく。今度はそのような低めの衝突エネルギーでの(41)を衝突径数法で扱ってみよう。励起に対する Massey の判別条件(14)を電荷移行に準用することによって予想されるように，低エネルギー領域での(41)で衝突前の水素原子が基底状態にあるなら電荷移行のあとの電子も基底状態にあるものがだんぜん多いであろう。そこで(6)に相当する展開としては

$$\Psi\simeq c_{\mathrm{A}}(t)\varphi_0(r_{\mathrm{A}})e^{-iE_0t/\hbar}+c_{\mathrm{B}}(t)\varphi_0(r_{\mathrm{B}})e^{-iE_0t/\hbar} \tag{50}$$

という 2 項だけの近似を用いよう。φ_0 は水素の 1s 軌道の関数で E_0 はそのエネルギーである。(6)との大きな違いは，2 項で近似していることのほかに，二つの関数 $\varphi_0(r_{\mathrm{A}})$，$\varphi_0(r_{\mathrm{B}})$ が異なった中心のまわりの軌道関数だという点にある。(50)を電子に対する波動方程式

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_{\mathrm{e}}}\nabla^2+V\right)\Psi=i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi,\qquad V=-\frac{e^2}{r_{\mathrm{A}}}-\frac{e^2}{r_{\mathrm{B}}} \tag{51}$$

に代入して整理すると

$$-\frac{e^2}{r_{\mathrm{B}}}c_{\mathrm{A}}\varphi_0(r_{\mathrm{A}})-\frac{e^2}{r_{\mathrm{A}}}c_{\mathrm{B}}\varphi_0(r_{\mathrm{B}})=i\hbar\frac{dc_{\mathrm{A}}}{dt}\varphi_0(r_{\mathrm{A}})+i\hbar\frac{dc_{\mathrm{B}}}{dt}\varphi_0(r_{\mathrm{B}})$$

これに左から $\varphi_0(r_{\mathrm{A}})$ または $\varphi_0(r_{\mathrm{B}})$ を乗じて電子座標で積分するとつぎの連立方程式を得る。

$$\begin{aligned}V_{\mathrm{AA}}c_{\mathrm{A}}+V_{\mathrm{AB}}c_{\mathrm{B}}&=i\hbar\left(\frac{dc_{\mathrm{A}}}{dt}+\frac{dc_{\mathrm{B}}}{dt}S\right)\\ V_{\mathrm{BA}}c_{\mathrm{A}}+V_{\mathrm{BB}}c_{\mathrm{B}}&=i\hbar\left(\frac{dc_{\mathrm{A}}}{dt}S+\frac{dc_{\mathrm{B}}}{dt}\right)\end{aligned} \tag{52}$$

ここで

$$V_{\mathrm{AA}}=V_{\mathrm{BB}}=-\int\varphi_0(r_{\mathrm{A}})\frac{e^2}{r_{\mathrm{B}}}\varphi_0(r_{\mathrm{A}})d\boldsymbol{r}$$

$$V_{\mathrm{AB}}=V_{\mathrm{BA}}=-\int\varphi_0(r_{\mathrm{A}})\frac{e^2}{r_{\mathrm{B}}}\varphi_0(r_{\mathrm{B}})d\boldsymbol{r}$$

$$S=\int\varphi_0(r_{\mathrm{A}})\varphi_0(r_{\mathrm{B}})d\boldsymbol{r}$$

で，これらの積分は核間距離 R，したがって時間の関数となっている。(52)の第一式から第二式の S 倍を引くと

$$\frac{dc_{\mathrm{A}}}{dt}=\frac{1}{i\hbar}\left(\frac{V_{\mathrm{AA}}-SV_{\mathrm{AB}}}{1-S^2}c_{\mathrm{A}}+\frac{V_{\mathrm{AB}}-SV_{\mathrm{AA}}}{1-S^2}c_{\mathrm{B}}\right)$$

同様に

$$\frac{dc_{\mathrm{B}}}{dt}=\frac{1}{i\hbar}\left(\frac{V_{\mathrm{AB}}-SV_{\mathrm{AA}}}{1-S^2}c_{\mathrm{A}}+\frac{V_{\mathrm{AA}}-SV_{\mathrm{AB}}}{1-S^2}c_{\mathrm{B}}\right) \tag{53}$$

この2式の和と差を作ると

$$\frac{d(c_A \pm c_B)}{dt} = \frac{1}{i\hbar}\left\{\frac{V_{AA}-SV_{AB}}{1-S^2}(c_A \pm c_B) \pm \frac{V_{AB}-SV_{AA}}{1-S^2}(c_A \pm c_B)\right\}$$

この解は

$$c_A \pm c_B = \exp\left[-\frac{i}{\hbar}\int_{-\infty}^{t}\left\{\frac{V_{AA}-SV_{AB}}{1-S^2} \pm \frac{V_{AB}-SV_{AA}}{1-S^2}\right\}dt\right]$$

ただし $t \to -\infty$ で $c_A=1$, $c_B=0$ とした。したがって

$$c_B(t) = i\exp\left(-\frac{i}{\hbar}\int_{-\infty}^{t}\frac{V_{AA}-SV_{AB}}{1-S^2}dt\right)\sin\left(-\frac{1}{\hbar}\int_{-\infty}^{t}\frac{V_{AB}-SV_{AA}}{1-S^2}dt\right) \tag{54}$$

主に遠方での衝突がきくとして，軌道は衝突係数 b で z 軸に沿った直線で与えられるとすると $(z=vt)$，結局，1回の衝突あたりの電荷移行の確率は

$$P = |c_B(\infty)|^2 = \sin^2 Q, \qquad Q = \frac{1}{\hbar v}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{V_{AB}(R)-S(R)V_{AA}(R)}{1-\{S(R)\}^2}dz \tag{55}$$

$$R = \sqrt{b^2+z^2}$$

となる†。

$$H^+ + He \longrightarrow H + He^+ \tag{56}$$

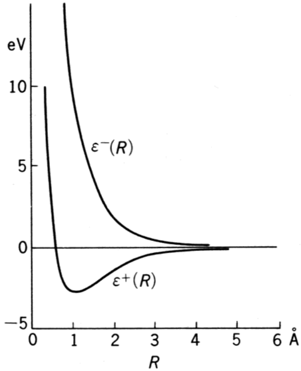
のように異なった原子間の電荷移行では(50)の二つの項に相当するものが異なった指数関数 $e^{-iE_1t/\hbar}$, $e^{-iE_2t/\hbar}$ をもち，(52)の V_{AB}, S などを含む項に $e^{\pm i\Delta Et/\hbar}$ という余分な因子がはいり込んだ形の連立方程式を解かなければならなくなる。こうなるともう正確には解けないが，近似解として

$$P = \sin^2 Q', \qquad Q' = \frac{1}{\hbar v}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{V_{AB}-SV_{AA}}{1-S^2}\cos\left(\frac{\Delta E}{\hbar v}z\right)dz \tag{57}$$

が用いられて定性的議論が行なわれることがある。(Rapp and Francis, 1962)

PSS法 最後にもう一つのやり方として，これもごく遅い衝突でよい近似とされているPSS法を用い，同じ(41)を扱ってみよう。この場合の波動関数は(37)の形に書かれるが，低エネルギーなので異なった λ の間の遷移確率は小さく，c_λ はほとんど定数とみることができる。しかもHと H^+ が近づくとき生ずる電子状態としては7·4図に示した二つのものだ

† V の中に核同士の斥力を入れておいても(55)の $V_{AB}-SV_{AA}$ の値は変わらず，Q したがって P にも影響しないことに注意。



7·4 図　H_2^+ の断熱ポテンシャル
（高い励起状態は省略）

けが重要である（他の断熱ポテンシャル曲線はずっと上にある）。この二つに対応する電子の波動関数を χ^+，χ^- と書くことにしよう。ふつう $1s\sigma_g$，$2p\sigma_u$ とよばれている軌道関数である。

$$\Psi \simeq c^+\chi^+ \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\int_{-\infty}^{t}\varepsilon^+ dt\right)+c^-\chi^- \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\int_{-\infty}^{t}\varepsilon^- dt\right) \qquad (58)$$

ところで，前と同じ記号で A，B 二つの陽子のまわりの 1s 原子軌道を $\varphi_0(r_A)$，$\varphi_0(r_B)$ とすると，$R\to\infty$ で

$$\chi^{\pm} \longrightarrow \frac{1}{\sqrt{2}}\{\varphi_0(r_A)\pm\varphi_0(r_B)\} \qquad (59)$$

であることがわかっている。それで，もし衝突前に電子がAの方にあったとすると，(58)で

$$c^+=c^-=\frac{1}{\sqrt{2}}$$

とえらべばよいことがわかる。こうして係数がきまれば任意の時刻における Ψ がわかり，それを書き直すと

$$\Psi=\exp\left\{-\frac{i}{2\hbar}\int_{-\infty}^{t}(\varepsilon^+ +\varepsilon^-)dt\right\}\cdot\left[\frac{\chi^+ +\chi^-}{\sqrt{2}}\cos\left\{\frac{1}{2\hbar}\int_{-\infty}^{t}(\varepsilon^+ -\varepsilon^-)dt\right\}\right.$$
$$\left.-i\frac{\chi^+ -\chi^-}{\sqrt{2}}\sin\left\{\frac{1}{2\hbar}\int_{-\infty}^{t}(\varepsilon^+ -\varepsilon^-)dt\right\}\right] \qquad (60)$$

$(\chi^+ +\chi^-)/\sqrt{2}$，$(\chi^+ -\chi^-)/\sqrt{2}$ はそれぞれ近似的に $\varphi_0(r_A)$，$\varphi_0(r_B)$ を表わすから，(60)でこれらの関数の係数になっている量の平方

$$P_A=\cos^2\left\{\frac{1}{2\hbar}\int_{-\infty}^{t}(\varepsilon^+ -\varepsilon^-)dt\right\},\quad P_B=\sin^2\left\{\frac{1}{2\hbar}\int_{-\infty}^{t}(\varepsilon^+ -\varepsilon^-)dt\right\} \qquad (61)$$

はそれぞれ電子がA, Bにある確率を表わすとみることができるであろう。したがってもし

$$\frac{1}{2\hbar}\int_{-\infty}^{\infty}(\varepsilon^{+}-\varepsilon^{-})dt \gg \pi$$

ならば，1回の衝突の間で電子は何回もA, Bの間を往復することになる。

衝突のあとで電子がBに移っている確率は

$$P=\sin^2\left\{\frac{1}{2\hbar}\int_{-\infty}^{\infty}(\varepsilon^{+}-\varepsilon^{-})dt\right\} \tag{62}$$

で表わされる(Firsov, 1951; Holstein, 1952)。これは入射エネルギーおよび衝突径数の関数になっている。衝突径数の違いは散乱角の違いとなって現われるから，一定の入射エネルギーで散乱方向の関数としてPを測るとか，逆に散乱角一定のところでエネルギーの関数としてPを測ると，Pが振動関数になるはずである。これは(41)や$He^{+}+He$の反応で実際に観測されていることである。なお，χ^{+}，χ^{-}として

$$\chi^{+}=\frac{\varphi_0(r_A)+\varphi_0(r_B)}{\sqrt{2(1+S)}}, \qquad \chi^{-}=\frac{\varphi_0(r_A)-\varphi_0(r_B)}{\sqrt{2(1-S)}} \tag{63}$$

という近似を用いてエネルギーε^{+}, ε^{-}を計算すれば，(62)は(55)と一致することを注意しておこう。Sは(52)で用いたと同じ重なり積分である。

さて(62)を(2)に入れて衝突径数で積分して得られる断面積がどんなものであるかを検討しておこう。HとH^{+}が近づいたときε^{+}とε^{-}という二つのエネルギー曲線が分離するのは，A, B両方の核のまわりの1s軌道関数が重なってきて電子が一方から他方へととび移れるようになってエネルギーの縮退がとれることに由来する。電子のとび移りやすさを代表する軌道関数の重なりはほぼ指数関数的に距離Rとともに変わるので，$\varepsilon^{+}-\varepsilon^{-}$も遠方では指数関数的であると考えられよう。さらに等速直進運動とすると，$dt=dz/v$により，時間についての積分は軌道にそっての積分に変えられ，

$$\frac{1}{2\hbar}\int_{-\infty}^{\infty}(\varepsilon^{+}-\varepsilon^{-})dt \simeq \frac{A}{v}e^{-\alpha b} \tag{64}$$

とおける。ここでAとαは定数である。確率(62)はbの大きなところでは急速に0となり，あるところから内側では0と1の間で振動する。そこでbを大きな方からだんだん小さくしていって最初にPが1/2になるところをb_0とし，$b>b_0$から断面積への寄与は無視し，$b<b_0$では(62)を平均して1/2とおくと

$$\sigma \simeq \frac{1}{2} \cdot \pi b_0^2 \tag{65}$$

b_0 の定義から

$$\frac{A}{v} e^{-\alpha b_0} = \frac{\pi}{4}$$

これから b_0 を求めて(65)に入れると

$$\sigma \simeq \frac{\pi}{2\alpha^2}\left(\log \frac{4A}{\pi v}\right)^2 = (c_1 - c_2 \log E)^2 \tag{66}$$

となる。c_1 と c_2 は定数でEは衝突のエネルギーである。$E \to 0$ でσは対数関数的に大きくなることがわかる。このことは(15)で $E_\alpha - E_0 = 0$ なので断面積が $v=0$ に向かって増大するのだという推論とも矛盾しない。

以上述べたのは $H + H^+$ という，同じ原子番号の原子とイオンの衝突であったため，遠方で縮退している二つの断熱状態の重ね合せだけでかなりよい結果を得ることができた。原子番号が違う原子とイオンの組合せ $(A+B)^+$ については，遠方で $A+B^+$ と $A^+ + B$ とがエネルギーを異にするため，いずれか一方の状態で接近し，ポテンシャル曲線の交差，擬交差における遷移を何回かくり返して終状態へ移っていくことになる。これは電荷移行に限らず各種非弾性衝突でも同様である。このため低エネルギー衝突を定量的に予測するには，まず正確な断熱ポテンシャル曲線を知ることが大切であり，それがわかったとき交差・擬交差での遷移を組み合せて各種過程の径路を推定することは Fano(ファノ)-Lichten(リヒテン)(1965)以来広く行なわれているところである。

演習問題 7.

1. (34)を証明せよ。

2. (48)で $\dfrac{e^2}{R} - \dfrac{e^2}{r_A}$ を $\dfrac{e^2}{R} - \dfrac{e^2}{r_B}$ とおきかえても散乱振幅には変化がないことを示せ。

3. (24)式の型の電荷移行反応においてBの**電子親和力**(electron affinity，Bに電子が付着して負イオンになるときの結合エネルギー)を E^-, Aの電離エネルギーをIとして，ポテンシャル曲線の交差(23)の成り立つRを近似的に推定せよ。

III 分子を含む衝突過程

分子を含む衝突はきわめて多種多様であるが，ここでは電子衝突による二原子分子の電子状態・振動・回転の励起，および分子衝突における分子の振動・回転の励起と化学反応素過程について簡単に論じる。

8. 電子と分子の衝突

8-1 電子状態の励起

4章で述べたひずみ波の方法や緊密結合の方法を，二つ以上の中心をもつ分子の場合に適用することはきわめて困難である。原理的には可能であるが，その実行には多大な労力と時間が必要である。そこでしばしば用いられているのはBorn近似である。分子のスピン多重度が変わるような励起(電子の交換が必要)ではOchkurの近似(6-1)が用いられる。本節では二原子分子の励起のBorn近似について述べることにしよう。分子といっても荷電粒子の集合体であることは原子と同じで，原子の場合の5章の(13)，(14)に相当する公式が出発点になる。その前に分子の波動関数がどのような形に書けるかを考えておく必要がある。

分子の波動関数 まず二つの核の位置を固定して電子群の運動を考えてみる。これは一つの原子の原子核を二分して，引き離していったときに得られる電子状態として理解することができる。原子の場合に個々の電子をある軌道関数にあてはめたように，分子の場合も電子をそれぞれある軌道関数に割り当てて電子配置を指定することが，かなりよい近似になってい

る。ただし**分子軌道関数**(MO)は二原子分子なら二つの核のまわりをまわる運動を表わしているので，原子の場合のように角運動量のきまった運動には対応していない(付録 A-3 参照)。さて核間距離をかえると，当然電子の運動も変わり軌道関数の形がのびたり縮んだりするであろう。つまり電子状態を表わす波動関数 $\Psi_{電子}$ は核の配置ごとに変わる。二つの核の相対位置ベクトルを $\boldsymbol{R}$ とするなら，$\Psi_{電子}$ の中に $\boldsymbol{R}$ がパラメターとして含まれていることになる。原子の場合にとびとびのエネルギー準位のところで固有状態が存在し，また連続エネルギー固有値をもつ電離状態が存在したように，分子の電子状態でも R の値ごとに許されるとびとびのエネルギーあるいは連続固有値をもつエネルギー領域がきまる。そして R を変えていくと，それらのとびとびのエネルギー値や連続固有値のはじまりのエネルギーが R の関数として連続的に変わっていく。

さて現実の二原子分子では核は止まっているわけではなく，振動や回転をしている。しかし特別なことが起こらないかぎり，振動や回転のエネルギーは熱運動のエネルギー程度であって 1 eV よりはるかに低いことが多い。一方，分子内の各電子のもつ運動エネルギーは，その値が最も小さい外殻電子においても数 eV から 10 eV くらいにも達する。さらに核の質量は電子の質量にくらべて数千倍，数万倍と非常に大きい。これらのことから核運動の速度は電子が走りまわる速度にくらべて著しく小さいことがわかる。その結果，核が運動し $\boldsymbol{R}$ の向きや大きさが徐々に変化していくとき，電子はいつも容易に核につき従っていき，そのときそのときの核の位置に応じた固有電子状態の一つをとり続ける。しかも量子力学でよく知られているように，外界(いま考えている電子運動の問題では核の配置)の変化がゆっくり起こるときには，量子数の異なる別の状態にとび移ることはほとんどなく，いわゆる断熱変化をしていると考えることができる。

逆に核から見ると，自分達が動いていくさきざきで一意的に電子雲が一定の形をとり，きまったポテンシャル場を提供してくれるので，あらかじめ用意された相互作用のポテンシャル $V(R)$ のもとで運動をしていると考えることができる。

このようにして分子の全波動関数は†

---

† 本章では分子内全電子の軌道角運動量ベクトルを合成したものが分子軸方向に成分をもたない(付録 A-3 の言葉でいえば Σ 状態である)電子状態だけを扱う。一般の場合は電子の角運動量と分子軸の回転(核運動の角運動量)との結合を考慮する必要があり，以下の式も角度関係の関数がもっと複雑なものになる。

$$\boldsymbol{\Psi}(\boldsymbol{r}_{\mathrm{m}}, \boldsymbol{R}) = \boldsymbol{\Psi}_{電子}(\boldsymbol{r}_{\mathrm{m}}; \boldsymbol{R}) \times \boldsymbol{\Psi}_{核}(\boldsymbol{R}) \qquad (1)$$

のような積の形で近似される。$\boldsymbol{r}_{\mathrm{m}}$ は分子内の電子の座標をひとまとめにして書いたもの，$\boldsymbol{\Psi}_{電子}(\boldsymbol{r}_{\mathrm{m}};\ \boldsymbol{R})$ は与えられた $\boldsymbol{R}$ のもとでの電子状態を表わす固有関数の一つ，$\boldsymbol{\Psi}_{核}(\boldsymbol{R})$ は二つの核の相対運動を表わす波動関数で

$$\left\{-\frac{\hbar^2}{2M}\nabla_R{}^2 + V(R)\right\}\boldsymbol{\Psi}_{核}(\boldsymbol{R}) = E\boldsymbol{\Psi}_{核}(\boldsymbol{R}) \qquad (2)$$

の形の式の解である。$V(R)$ は電子系のエネルギー固有値(R の関数)に核同士の斥力ポテンシャルを加えたもので，**断熱ポテンシャル**とよばれる。M は二つの核の換算質量，E は全系のエネルギーである。前章で扱った二つの原子の衝突の式 7 章の(35)で μ についての和の項を小さいとみて無視した形になっている。さらに(35)では二つの原子が無限遠から近づいてくる衝突問題であったので全系のエネルギーは連続固有値をもっていたが，ここでは束縛状態の分子を考えているので(2)の E はとびとびの許された固有値をもつ(もちろんエネルギーが高く解離が起こるようになれば E に関し連続固有値の領域になり，7 章での問題と同じになる)。(2)は 2-2 で扱った(33)と同じ形で，その解は

$$\boldsymbol{\Psi}_{核}(\boldsymbol{R}) = \boldsymbol{\Psi}_{振動}(R) \times Y_{JM}(\Theta, \Phi) \qquad (3)$$

の形をしている。(R, Θ, Φ) は $\boldsymbol{R}$ の極座標で，Y は 2 章の(41)で定義されたものである。J は角運動量の大きさ，M はその z 成分を表わす。2-2 で扱った水素原子の l, m に相当する。実際，水素原子の問題も，電子と核を結ぶ直線の回転と振動を調べたことになっている。$\boldsymbol{\Psi}_{振動}(R)$ を $\chi(R)/R$ とおくと，2 章の(48)に相当して

$$-\frac{\hbar^2}{2M}\frac{d^2\chi}{dR^2} + \left\{V(R) + \frac{\hbar^2}{2M}\frac{J(J+1)}{R^2}\right\}\chi = E\chi \qquad (4)$$

となる†。この式を解いて振動関数を求めるのであるが，それをエネルギーの低い方から $v=0, 1, 2, \cdots$ と番号をつける。v はいわゆる**振動量子数**で，v 番目の解 $\chi(R)$ は $R=0$ と $R=\infty$ の間に v 個の節(node)をもつ関数になる(v は原子のときの量子数でいえば $n-l-1$ に相当する)。

(4)の $V(R)$ は電子状態を表わす量子数(以下それらをまとめて α と書こう)に応じて変わり，また(4)の解 χ や固有値 E は回転量子数 J の大きさで変わるから，(1)もていねいに書けば

† (4)式にある換算質量の M と波動関数の添字の回転量子数の M と混同しないこと。

$$\Psi_{\alpha vJM}(\boldsymbol{r}_{\mathrm{m}},\ \boldsymbol{R})=\Psi_{電子,\alpha}(\boldsymbol{r}_{\mathrm{m}};\ \boldsymbol{R})\frac{1}{R}\chi_v{}^{\alpha J}(R)Y_{JM}(\Theta,\ \Phi) \qquad (5)$$

の形になる。以下簡単のため添字「電子」は省略する。

分子の励起――Born 近似　これで分子の波動関数の形がわかったので，電子衝突による励起の問題に戻ることにしよう。たとえば初期状態（$\alpha=0$ と書こう）から終状態（$\alpha\neq 0$）への励起を扱うのなら，Born 近似の式 5 章の(13)，(14)において，φ_0，φ_α に相当する場所にそれぞれ初期状態，終状態を表わす(5)の形の関数を入れ，5 章の(14)の積分を電子座標 $\boldsymbol{r}_{\mathrm{m}}$ についての積分だけでなく，核座標 $\boldsymbol{R}\equiv(R,\ \Theta,\ \Phi)$ についても積分するように改めればよい。さらに電子衝突の場合，5 章の(13)で $z=-1$，換算質量 μ はほぼ電子質量 m_{e} に等しく，さらに $m_{\mathrm{e}}e^2/\hbar^2$ は $1/a_0$（a_0 は Bohr 半径）に等しいから，結局断面積はつぎの式で与えられる。

$$\sigma(0,\ v,\ J,\ M\rightarrow\alpha,\ v',\ J',\ M')$$
$$=\frac{8\pi}{a_0{}^2k_0{}^2}\int_{k_0-k_\alpha}^{k_0+k_\alpha}\frac{dK}{K^3}|\epsilon(\alpha,\ v',\ J',\ M';\ 0,\ v,\ J,\ M)|^2 \qquad (6)$$

$$\epsilon(\alpha,\ v',\ J',\ M';\ 0,\ v,\ J,\ M)$$
$$=\iiiint\Psi_\alpha{}^*(\boldsymbol{r}_{\mathrm{m}};\ \boldsymbol{R})\frac{1}{R}\chi_{v'}^{\alpha J'}(R)Y_{J'M'}^*(\Theta,\ \Phi)\left\{\sum_j\exp(i\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{r}_j)\right\}$$
$$\times\Psi_0(\boldsymbol{r}_{\mathrm{m}};\ \boldsymbol{R})\frac{1}{R}\chi_v{}^{0J}(R)Y_{JM}(\Theta,\ \Phi)d\boldsymbol{r}_{\mathrm{m}}R^2dR\sin\Theta\, d\Theta\, d\Phi \qquad (7)$$

ただし $\boldsymbol{K}=\boldsymbol{k}_0-\boldsymbol{k}_\alpha$ は 5 章の場合と同じく入射および散乱電子の波数ベクトルの差，$\boldsymbol{r}_j$ は分子内 j 番目の電子の位置座標，また $\boldsymbol{r}_{\mathrm{m}}$ は $\boldsymbol{r}_1,\ \boldsymbol{r}_2,\ \cdots$ をひとまとめにしたものである。振動関数 χ は通常実関数なので $\chi_{v'}^{\alpha J'}(R)$ に複素共役のしるしをつけなかった。電子状態の遷移を伴う励起で，入射電子と分子内の原子核との間の引力が寄与しないことは，原子励起の Born 近似と同じことである。

(7)が原子の場合の 5 章の(14)と最も大きく違っていることの一つは，振動回転の自由度がはいっていることであろう。それだけ分子の場合は複雑になっている。ところで振動や回転状態がわずかに異なるときのエネルギーの差は，電子状態が変わることによるエネルギー変化にくらべて非常に小さいのがふつうである。このために電子衝突の実験で特定の振動・回転状態間の励起を調べるというよりは，振動・回転状態で平均した，少なくとも回転については平均してしまった励起断面積を測定する場合が多い。このことに相当して(7)を近似的ではあるがさらに簡単な形に変形し

ていくことができる。

まず回転量子数が著しく大きくならないかぎり，振動関数 χ はあまり J の値によらないので，χ の添字の J, J' を省き，$J=J'=0$ のときの関数で代用することにする。そうすれば(6)の $|\epsilon|^2$ は

$$|\epsilon|^2 \simeq \iint Y^*_{JM}(\Theta', \Phi')F^*(\Theta', \Phi')Y_{J'M'}(\Theta', \Phi')\sin\Theta' d\Theta' d\Phi'$$
$$\times \iint Y^*_{J'M'}(\Theta, \Phi)F(\Theta, \Phi)Y_{JM}(\Theta, \Phi)\sin\Theta\, d\Theta\, d\Phi$$

の形をしている。$F(\Theta, \Phi)$ は(7)で $Y^*_{J'M'}Y_{JM}$ 以外の被積分関数を $\boldsymbol{r}_{\mathrm{m}}$, R について積分したもののことである†。ここで $J'M'$ について和をとると，回転関数の完全性(完備性ともいう。固有関数の完全性については量子力学の教科書参照)

$$\sum_{J'M'} Y_{J'M'}(\Theta'\Phi')Y^*_{J'M'}(\Theta, \Phi) = \delta(\Theta'-\Theta)\delta(\Phi'-\Phi)/\sin\Theta \quad (8)$$

から

$$\sum_{J'M'}|\epsilon|^2 \simeq \iint Y^*_{JM}(\Theta, \Phi)|F(\Theta, \Phi)|^2 Y_{JM}(\Theta, \Phi)\sin\Theta\, d\Theta\, d\Phi$$

となる。さらに初期回転状態の向きを表わす M について平均すれば

$$\frac{1}{2J+1}\sum_M |Y_{JM}(\Theta, \Phi)|^2 = \frac{1}{4\pi} \quad (9)$$

の性質があるので，結局

$$\frac{1}{2J+1}\sum_M \sum_{J'M'}|\epsilon|^2 \simeq \iint |F(\Theta, \Phi)|^2 \frac{\sin\Theta\, d\Theta\, d\Phi}{4\pi}$$

の形になる。すなわち

$$\frac{1}{2J+1}\sum_M \sum_{J'M'}|\epsilon(\alpha, v', J', M'; 0, v, J, M)|^2 \simeq \langle\!\langle |\epsilon(\alpha, v'; 0, v)|^2 \rangle\!\rangle \quad (10)$$

$$\epsilon(\alpha, v'; 0, v) = \iint \Psi_\alpha^*(\boldsymbol{r}_{\mathrm{m}}; \boldsymbol{R})\chi^\alpha_{v'}(R)\left\{\sum_j \exp(i\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{r}_j)\right\}$$
$$\times \Psi_0(\boldsymbol{r}_{\mathrm{m}}; \boldsymbol{R})\chi_v{}^0(R)d\boldsymbol{r}_{\mathrm{m}}dR \quad (11)$$

となる。(10)の最後の ≪ ≫ は，その中味の量を一定の $\boldsymbol{R}$ の向きで計算し，そのあとで分子軸の向きで平均することを表わすものとする。

J', M' での和をとるときは無限大まで加え合わせるので振動関数 χ が J によらないとした近似が著しく悪くなると思われるかもしれない。しかし多くの場合(7)をまともに計算したとき J', M' の大きいときの積分の

† これを具体的に書いたのがあとで出てくる(11)である。ここでは Θ, Φ の関数という点をはっきりさせるため $F(\Theta, \Phi)$ とした。

値はきわめて小さくなるので, J', M' で加えてしまっても実質的には大きな誤差は出てこないし，またその被積分関数の中で χ の J 依存性を無視することもそうひどく悪いことではない。さらに(6)では J' の値に応じて k_α，したがって積分の上下限が変わるものであるが，上と同じ理由(実際にはやたらに大きな J' には遷移しないこと)によって k_α はもっぱら電子状態と振動状態とだけできまるものと考え,(10)のような平均操作を K についての積分の内側で行なったものである。

つぎによく行なわれる近似は，(11)の積分で

$$\int \Psi_\alpha^*(\boldsymbol{r}_\mathrm{m};\ \boldsymbol{R})\left\{\sum_j \exp(i\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{r}_j)\right\}\Psi_0(\boldsymbol{r}_\mathrm{m};\ \boldsymbol{R})d\boldsymbol{r}_\mathrm{m}\equiv\epsilon_{\alpha 0}(R) \qquad (12)$$

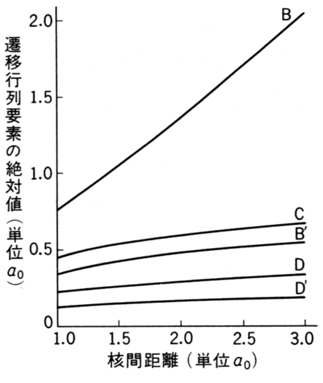
がほとんどRによらない定数であるという仮定をすることによって得られる。分子振動の振幅は高い励起状態にならない限りそうやたらに大きいものではないので，(11)のRに関する積分も実質的にはかなり限られた範囲で大勢がきまってしまう。その範囲内で(12)がほぼ一定ならよいわけである。この仮定はいつも必ず成り立っているとは言えないが，割合よく成り立っている場合が多いので，(12)を R の代表的な値における値 $\epsilon_{\alpha 0}(\bar{R})$ でおきかえてしまう近似がよく採用される。こうすれば

$$\sigma(0,\ v\to\alpha,\ v')=\frac{8\pi}{a_0{}^2k_0{}^2}\left|\int\chi_{v'}^\alpha\chi_v{}^0\,dR\right|^2\int_{k_0-k_\alpha}^{k_0+k_\alpha}\frac{dK}{K^3}\ll|\epsilon_{\alpha 0}(\bar{R})|^2\gg \qquad (13)$$

となり，振動状態の変化は

$$\left|\int\chi_{v'}^\alpha\chi_v{}^0\,dR\right|^2\equiv q_{v'v} \qquad (14)$$

という因子と，K に関する積分の上下限を通じてだけ断面積に影響を与えることになる。このうち上下限への影響はそれほど大きくな



8·1 図　H_2 において基底状態と励起状態の間の $\sum_j \boldsymbol{r}_j$ の行列要素。分子軸を z 方向にとり，C, D, D′(いずれも $^1\Pi$ 状態)では $\sum_j \boldsymbol{r}_j$ の x 成分(y 成分としても同じ)，B, B′(いずれも $^1\Sigma_\mathrm{u}{}^+$ 状態)では z 成分の行列要素の絶対値を示す。(Miller and Krauss, 1967)

い（電子状態の遷移によるエネルギー変化にくらべて振動エネルギーの変化は小さい）ので，$q_{v'v}$ が最終振動状態を決める最もたいせつな因子になる。なお $\bar{R}$ としては

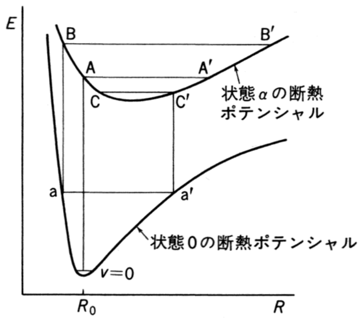
$$\int \chi_{v'}^{\alpha} R \chi_{v}^{0} dR \Big/ \int \chi_{v'}^{\alpha} \chi_{v}^{0} dR \tag{15}$$

という量を用いることがあり，これを **r−セントロイド**(centroid)とよぶ。

8·1 図で H_2 のいくつかの励起について(12)で $K \to 0$ とした極限，つまり $\sum_j \boldsymbol{r}_j$ の行列要素，の 0 でない成分の理論値を示してある。B 状態の励起では $\epsilon_{\alpha 0}(R)$ を一定とみることがだいぶ悪い近似になることがわかる。

8-2 Franck-Condon 因子，分子の電離と解離

Franck-Condon の原理　(14) は Franck-Condon（コンドン）因子とよばれ，(13)にこの因子が含まれることはいわゆる Franck-Condon の原理を表わしている。すなわち，電子状態の遷移は一般にほとんど瞬間的に終わってしまうので，原子核の位置や速度はその間ほとんど変わらないということである。$q_{v'v}$ ははじめと終わりの振動関数（それぞれ規格化されているとしている）の重なりの程度を表わすものであるが，それがどのようにして上記の意味での Franck-Condon の原理と結びつくかをみるのには若干の説明が必要であろう。



8·2 図　Franck-Condon の原理

8·2 図に二つの断熱ポテンシャル曲線［(2)の $V(R)$］を示してある。初め分子が電子状態 0 の振動の基底状態($v=0$)にあったとしよう。量子力学では零点振動というものがあるので古典力学の意味での完全静止ではないが，そのエネルギーは小さくまた振幅もごく小さい。つまり核間距離は $R=R_0$ の付近で静止に近い状態にある。そこで Franck-Condon の原理によって，励起された直後の核はやはり R_0 付近でほぼ静止の状態にあると思われる。そのような点は $R=R_0$ で図上をまっすぐ上にあがって励起状態 α の断熱ポテンシャルと

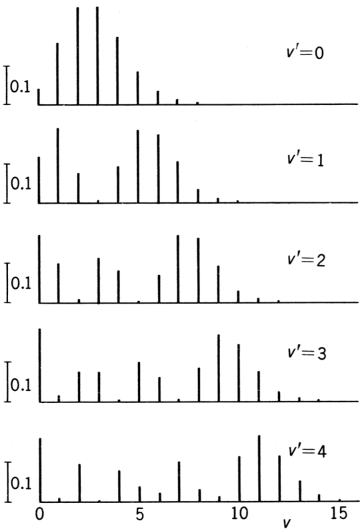
交わるA点において実現される。だから励起後の振動は AA′ の間の往復運動であろうと推測される。さて量子力学では初期状態 $v=0$ を表わす振動関数 $\chi_v{}^0$ は極大を一つもち節のない山形の関数で，$|\chi_v{}^0|$ が大きな値をもつのは $R=R_0$ 付近のごく限られた領域だけである。したがって $q_{v'v}$ が小さくならないためには，$\chi_{v'}^a$ としても $R=R_0$ 付近で大きい振幅をもち，その近くではあまりはげしく振動しない関数をもってくる必要がある。ところが振動量子数がある程度大きくなると，振動の波動関数は古典的往復運動の両端(回帰点)付近で大きい振幅をもちまた波長も長くなり，その中間では振幅が小さく波長も短くてはげしく振動する。これは古典力学において回帰点での速度がいったん0になり，したがってその付近に滞在する時間が長いこと，中間領域は速く通りすぎてしまうことに対応している。このような χ の性格からみて，$R=R_0$ 付近に古典的回帰点の一つがくるような振動状態の振動準位が $q_{v'v}$ をとくに大きくすることがわかる。つまりそのような振動準位への励起が最も起こりやすいことになり，Franck-Condon 原理をよく表わすことになる。もしも最初の分子が高い振動準位たとえば8･2図の aa′ にあったとすると，この振動関数もまたその両端 a, a′ において大きな振幅をもつので，最終状態の振動としては BB′ または CC′ 付近のものがとくにできやすい。

Franck-Condon 因子の実例を棒グラフにしたのが8･3図である。なお振動状態の固有関数は，連続エネルギー領域(分子が解離している状態に対応)まで含めれば完全性をもつので

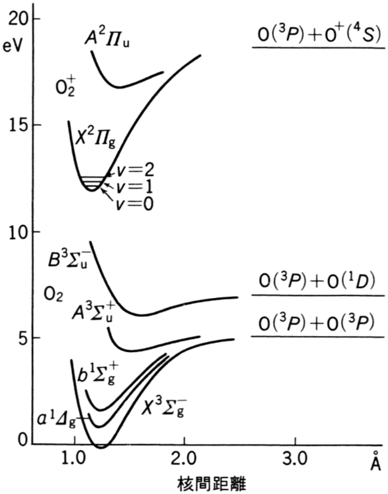
$$\sum_{v'} q_{v'v} = \sum_{v} q_{v'v} = 1 \quad (16)$$

が成立する。和の一部は必要に応じて積分になる。

以上の考え方は電離の場合にも使える。すなわち，分子イオンの断熱ポテンシャルを同じ図



8･3 図　N_2 分子の遷移 $X^1\Sigma_g^+$, $v \longleftrightarrow a\,^1\Pi_g$, v' に対する Franck-Condon 因子 $q_{v'v}$ (Benesch 他, 1966)



8・4 図　O_2, O_2^+ の断熱ポテンシャル概略図

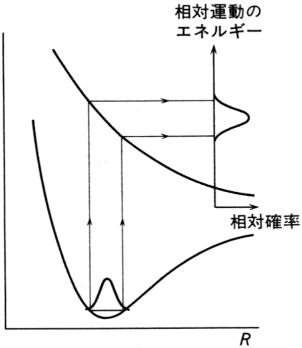
の上に描いて前と同じことをやればよい。8・4 図には O_2, O_2^+ の断熱ポテンシャルをいくつか示してある。O_2 の X 状態（基底状態）に電子を衝突させて O_2^+ イオンの X 状態が作られるとすると，その振動状態 v' はやはり(14)を大きくする v' としてきまる。ただし α はこの場合イオンの X 状態である。O_2 と O_2^+ の平衡核間距離（ポテンシャル極小の R）はあまりひどく違わないので，O_2 の X 状態の振動基底状態($v=0$)から電離を起こすと，作られた O_2^+ の v' もあまり大きくはならない。実際に χ を求めて(14)を計算してみると $q_{v'0}$ が一番大きいのは $v'=1$ で，$v'=0, 2$ がそれよりやや小さい。

分子の解離　こんどは同じ 8・4 図で O_2 が X 状態から B 状態へ励起される場合を考えよう。B 状態のポテンシャル曲線の谷はごく浅くてそこにはあまりたくさんのエネルギー準位が存在しない。それに B 状態のポテンシャル曲線の極小点は X 状態とは著しくかけ離れたところにある。このために X 状態の $v=0$ 振動準位から励起したときは B 状態のとびとびの振動準位へいく $q_{v'0}$ はきわめて小さくなってしまう。いいかえると B 状態が励起されるとするとそれは連続エネルギー領域へはいってしまって分子の解離が起こってしまう。3・1 図の H_2 分子の b 状態となるとまったく束縛状態を作れないので，この状態が励起されるなら分子は 100% 解離してし

まう。これらの解離では Franck-Condon 因子はどうなるだろうか。(14)の励起電子状態の振動関数 $\chi_{v'}^{a}$ は，解離して分かれていく2原子の相対運動の動径部分を表わす関数になり，v' のようなとびとびの値ではなく連続的なパラメターたとえば離れたあとの2原子の相対運動の波数 κ で指定される。これを χ_{κ}^{a} と書こう。Rを十分大きくすると，χ_{κ}^{a} は $\sin\kappa R$ と $\cos\kappa R$ の1次結合で表わされてどこまでいっても0にはならない関数である。したがってとびとびの振動準位の関数と違って，その平方をRで積分して1になるように規格化することはできない。そこでたとえば

$$\int_{0}^{\infty} dR\,\chi_{\kappa}^{a}(R)\chi_{\kappa'}^{a}(R)=\delta(\kappa-\kappa') \quad (17)$$

のように規格化する。このように解離のときの χ はとびとびの振動準位のときの χ と大変違うが，古典的回帰点の付近でだけ大きな振幅をもつという性質はもっている。そこでしばしば



8・5 図　解離における鏡映近似

$$\chi_{\kappa}^{a}(R)\simeq \text{const.}\times\delta(R-R_{\kappa}) \quad (18)$$

という形の関数で近似する。R_{κ} は波数が κ のときの古典的回帰点である。(18)によれば $R=R_{\kappa}$ 以外では χ は0になる。これは大変乱暴な話にきこえるが，R_{κ} を離れるにつれて実際の χ_{κ}^{a} ははげしく振動するようになり，振幅も小さくなるので，$\chi_{v=0}^{0}$ との積の積分を計算するときはやはり $R\simeq R_{\kappa}$ のところだけがおもに寄与するのである。(18)はそのことを利用した近似で，$q_{\kappa v}$ の計算に限って使えるものである。この近似を用いると

$$q_{\kappa v}\equiv\left|\int dR\chi_{\kappa}^{a}(R)\chi_{v}^{0}(R)\right|^{2}\propto|\chi_{v}^{0}(R_{\kappa})|^{2} \quad (19)$$

となる。この $q_{\kappa v}$ の大きさに応じていろいろな κ で2原子が解離する相対確率がきまるのだから，このやり方で解離生成物の運動エネルギー分布が得られることになる。もちろん，解離の場合も(12)に相当する積分があまりRによらないなどの前提が許されるものとしての話である。8・5図で下の電子状態の $v=0$ から解離状態を励起した場合を説明しているが，$v=0$ 状態の振動関数の平方(山の形に描かれた図形)を励起状態のポテンシャル曲線を媒介にして右側に投影したのが離れていく二つの原子の相対運動エ

ネルギー分布になっている。このことから(19)の近似はときとして**鏡映近似**(reflection approximation)とよばれる。

解離性付着　解離の特別な場合として解離性付着(dissociative attachment)を簡単に説明しておこう。それは一般に

$$AB+e \longrightarrow A+B^- \qquad (20)$$

の型の反応で，多くの実例が調べられている。たとえば AB が O_2 である場合に電子を当てて O^- が作られる反応が多くの人によって調べられている。ただし負のイオンだけに注目していると

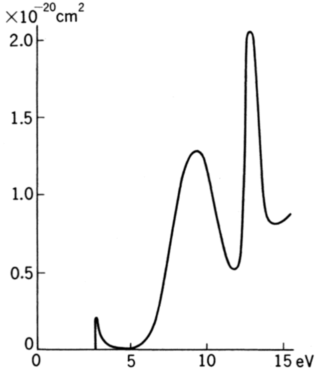
$$O_2+e \longrightarrow O^++O^-+e \qquad (21)$$

のような反応でできる O^- を測っていることもあるので，正のイオンができていないかなどの点検も必要である。ほかの例としては，CO から C^- ができたり O^- ができたりする。CH_4 のような多原子分子になると，H^-, CH_2^- などさまざまな大きさの負イオンが作られる。以下では，比較的よく調べられている H_2 分子の例を簡単に説明しておこう。すなわち

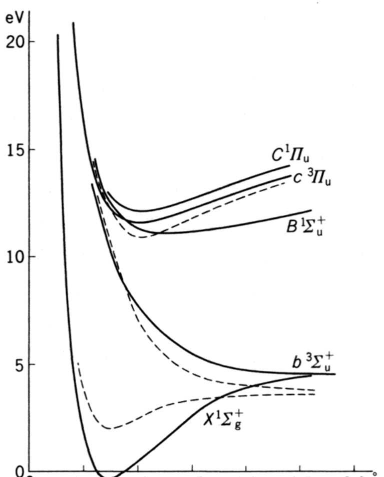
$$H_2+e \longrightarrow H+H^- \qquad (22)$$

である。

水素分子への解離性付着　この現象の断面積の測定値は，ほぼ8・6図のような形をしており，いくつかのピークの集まりになってい



8・6 図　$H_2+e \longrightarrow H+H^-$ の断面積(Rapp 他, 1965; Schulz and Asundi, 1967)



8・7 図　H_2(実線)，H_2^-(破線)の断熱ポテンシャル

る。このことから，解離性付着が特定のエネルギーにおいてだけ起こりやすいことがわかる。このことを理解するために，先に3·1図で示した H_2 のポテンシャル曲線に H_2^- のポテンシャル曲線を重ねて描いたのが8·7図である。破線で示したのが H_2^- の曲線で，ここではエネルギーの低い方から三つだけが示されている。一番下にある曲線は，基底状態 ($X\,^1\Sigma_g^+$) にある H_2 に余分の電子が一つ付着したものに対応している。平衡核間距離において H_2^- の曲線の方が上になっていることから，安定な H_2^- というイオンが実在しないことがわかる。すなわち，そのようなイオンを作っても，放置すればすぐに H_2 と e とに分かれてしまうのである。H_2 の場合，この寿命は大変短いので，不確定性関係によって負イオン状態のエネルギーは正確にはきまらない。8·7図では線にしてあるが，実際はこの破線を中心としてかなり広い幅をもってぼけたエネルギー準位になっていることを注意しておこう。さらに核間距離 R をある程度大きくすると H_2^- の曲線の方が H_2 の曲線より下に出て，ここでは負のイオンが安定に存在することがわかる。これは安定な原子イオン H^- が実在することに相当している。

さて，Franck-Condon の原理によると，振動の基底状態 ($v=0$) にある $H_2(X\,^1\Sigma_g^+)$ に電子を当てたときには，8·7図で $H_2(X\,^1\Sigma_g^+)$ の平衡核間距離でまっすぐ上に上がったときに破線と交わったあたりの H_2^- が作られやすい。下から二番目の破線に着目すると $H_2(X\,^1\Sigma_g^+)$ の曲線からほぼ 10 eV 上にあるので，そのくらいのエネルギーをもつ入射電子によって最も作られやすいことがわかる。この負イオンは $H_2(b\,^3\Sigma_u^+)$ に余分の電子が一つついたもので，図でみるとおり斥力ポテンシャルになっているのでただちに解離して H と H^- とになる。ただし，この場合も負イオン曲線は R の小さいところで $H_2(b\,^3\Sigma_u^+)$ の曲線より上にあるし，また R がかなり大きくなるまで $H_2(X\,^1\Sigma_g^+)$ 曲線より上にあるので，ある寿命で H_2 と e とにこわれてしまう。このような電子の再放出が起こらないうちに十分大きな R にまで到達しなければならない。つまり，解離性付着の確率は，負のイオン状態が作られる確率と，作られた負のイオンが中性分子と電子とに分かれないうちに核間距離が十分大きくなる確率との積で表わされることになる。いま考えた二番目の負イオン状態を経由した H^- 生成が，8·6図の断面積で 10 eV 付近に見られる幅広いピークになっている。

再び一番低い負イオン状態に目を向けよう。この破線は極小をもっており，その極小付近の分子イオンが作られても解離することができない。そのうちに電子を再放出してしまうので H^- ができない。H^- を作るには $R\to\infty$ での $H+H^-$ のエネルギー準位よりもエネルギーが大きい状態を作らなければならない。そのような状態の回帰点は平衡核間距離からかなりはずれた内側にあり，そのような励起過程は Franck-Condon の原理によって確率が著しく小さくなる。8·6 図で 3.75 eV 付近にあるピークが非常に小さいことがこの事情を反映している。

なお 8·6 図で 14 eV 付近にある鋭いピークは 8·7 図の一番上の破線に相当するものと考えられそうであるが，このあたりには中性 H_2 分子や負のイオンのポテンシャル曲線が(図示したもののほかにも)たくさんあるので，それらの影響が重なったものとみるべきであろう。それなのに幅がごく狭いのはなぜだろうか。それは，このあたりの負のイオンは，8·7 図に示した一例でも予想されるように $R\to\infty$ で H^- と励起状態の H とに分かれるようなものである。そのために入射電子のエネルギーが 14 eV 近くにならないと解離が可能でないことになり，この条件でピークの低エネルギー側が切り立っているのである(本来は縦軸と平行に直線的にきりたつはずだが，実験に用いている電子ビームのエネルギーが若干ばらついているためにいくぶん丸みを帯びている)。

解離性再結合 正の分子イオンと電子との解離性再結合(dissociative recombination)

$$AB^{+}+e \longrightarrow A+B \qquad (23)^{\dagger}$$

については **5-5** でも触れた。これは形の上では(20)に似ているが，この場合正イオン AB^+ の基底状態のポテンシャル曲線のすぐ近くに AB の励起状態のポテンシャル曲線が無数にあるなどのことから，かなり違った性格をもっている。断面積も低エネルギー入射電子(熱運動エネルギー程度)に対して大きく，多くの電離気体において再結合の主要過程となっている。しかしここではこの問題にこれ以上立ち入ることはやめよう。

† 作られた A，B は励起状態にありうる。

8-3　振動・回転の励起(その一)——Born 近似

絶対温度Tにある気体中の分子がもつ平均の運動エネルギーは $\frac{3}{2}\kappa T$ である。ここではκは Boltzmann 定数である。このエネルギーよりも大きい運動エネルギーをもつ電子を気体に入れてやると，分子と衝突して弾性的または非弾性的散乱をくりかえし，やがて $\frac{3}{2}\kappa T$ 程度のエネルギーになるであろう。このような減速にどのような衝突過程が重要かというと，電子のエネルギーが大きいときは1回ごとのエネルギー損失が大きい電離や分子の電子状態の励起が重要である。しかし最低の電子状態を励起するにも足りないエネルギー領域までおりてくると，減速は急ににぶる。ヘリウム，アルゴンなど原子気体では，このあと可能なのは弾性散乱だけである。本節の主題からははずれるが，ここで弾性散乱によるエネルギー損失について若干述べておきたい。

弾性散乱によるエネルギー損失　弾性散乱といえば進行方向を曲げられるだけでエネルギーは変わらないと思いがちであるが，各粒子の内部エネルギーや相対運動のエネルギーが変わらないだけであって個々の粒子の運動エネルギーは変化する。いま分子の質量，初速度，終速度をM, $\boldsymbol{V}$, $\boldsymbol{V}'$とし，それらに対応する電子の量をそれぞれm_e, $\boldsymbol{v}$, $\boldsymbol{v}'$とする。衝突前後の相対速度は

$$\boldsymbol{V}_r=\boldsymbol{v}-\boldsymbol{V},\quad \boldsymbol{V}_r'=\boldsymbol{v}'-\boldsymbol{V}' \tag{24}$$

であるが，弾性散乱であるから

$$V_r=V_r' \tag{25}$$

である。また重心速度$\boldsymbol{V}_G$は変わらないから

$$\frac{M\boldsymbol{V}+m_e\boldsymbol{v}}{M+m_e}=\boldsymbol{V}_G=\frac{M\boldsymbol{V}'+m_e\boldsymbol{v}'}{M+m_e} \tag{26}$$

そこで，$M/(M+m_e)=\lambda$とおくと

$$\left.\begin{aligned}\boldsymbol{v}&=\boldsymbol{V}_G+\lambda\boldsymbol{V}_r\\ \boldsymbol{v}'&=\boldsymbol{V}_G+\lambda\boldsymbol{V}_r'\end{aligned}\right\} \tag{27}$$

と書くことができる。そこで(25),(27)を用いると，1回の衝突でのエネルギー損失の大きさは

$$\varDelta E=\frac{m_e}{2}(v^2-v'^2)=\lambda m_e\boldsymbol{V}_G\cdot(\boldsymbol{V}_r-\boldsymbol{V}_r') \tag{28}$$

となる。

重心系での散乱方向の分布は微分断面積 $q(\theta,\varphi)\sin\theta\,d\theta\,d\varphi$ で与えられる。ただし θ,φ は入射方向 $\boldsymbol{V}_{\rm r}$ から測った $\boldsymbol{V}_{\rm r}'$ の極座標で，衝突前の分子の向きで平均すれば q は θ だけの関数になる。したがって $\boldsymbol{V}_{\rm r}'$ の平均は $\boldsymbol{V}_{\rm r}$ の方向を向き，その大きさは

$$\overline{\cos\theta}\cdot V_{\rm r}=V_{\rm r}\frac{\int\cos\theta\,q(\theta)\sin\theta\,d\theta}{\int q(\theta)\sin\theta\,d\theta}$$

で与えられる。そこで，電子の散乱方向で平均したエネルギー損失は

$$\begin{aligned}\overline{\varDelta E}&=\lambda m_{\rm e}(1-\overline{\cos\theta})\boldsymbol{V}_{\rm G}\cdot\boldsymbol{V}_{\rm r}\\&=\lambda m_{\rm e}(\overline{1-\cos\theta})\frac{M\boldsymbol{V}+m_{\rm e}\boldsymbol{v}}{M+m_{\rm e}}\cdot(\boldsymbol{v}-\boldsymbol{V})\\&=\frac{m_{\rm e}M}{(m_{\rm e}+M)^2}(\overline{1-\cos\theta})\{m_{\rm e}v^2-MV^2+(M-m_{\rm e})\boldsymbol{v}\cdot\boldsymbol{V}\}\end{aligned}\tag{29}$$

MV^2 は κT の程度の量であるから，いま電子のエネルギー $E=\frac{1}{2}m_{\rm e}v^2$ が κT にくらべて十分大きいとすれば MV^2 は無視でき，さらに $\boldsymbol{v}\cdot\boldsymbol{V}$ の項は衝突の向きで平均すると省略できるので，

$$\begin{aligned}\varDelta E&\simeq\frac{m_{\rm e}M}{(m_{\rm e}+M)^2}(\overline{1-\cos\theta})m_{\rm e}v^2\\&\simeq\frac{2m_{\rm e}}{M}E\int(1-\cos\theta)q(\theta)\sin\theta\,d\theta\Big/\int q(\theta)\sin\theta\,d\theta\\&=\frac{2m_{\rm e}}{M}E\frac{\sigma_{\rm m}}{\sigma}\end{aligned}\tag{30}$$

ここで $m_{\rm e}\ll M$ を用いた。また

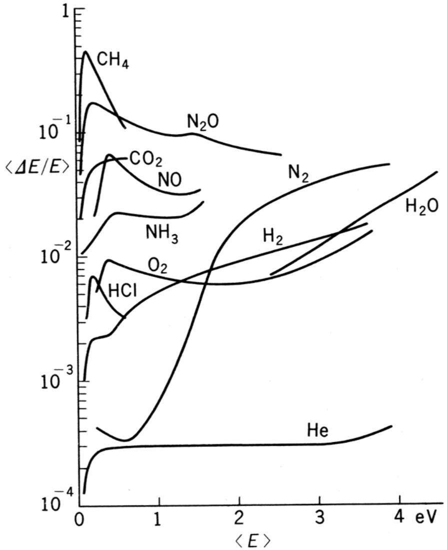
$$\sigma=2\pi\int_0^\pi q(\theta)\sin\theta\,d\theta$$

は 1 章で定義したふつうの衝突断面積，

$$\sigma_{\rm m}=2\pi\int_0^\pi(1-\cos\theta)q(\theta)\sin\theta\,d\theta\tag{31}$$

は**運動量移行断面積**(momentum-transfer cross section)または**拡散断面積**(diffusion cross section)とよばれるものである。$\sigma_{\rm m}$ と σ は同程度の大きさの量であるので，1 回の衝突での平均的なエネルギー損失の割合 $\overline{\varDelta E}/E$ は質量比 $m_{\rm e}/M$ の程度の小さい量になることがわかる。$m_{\rm e}/M$ は衝突相手が He のように軽いものでも 1.4×10^{-4} でしかないから，1 回の弾性散乱で失うエネルギーがいかにわずかであるかがわかる。

エネルギー損失率の測定例 8・8 図に示したのは電場をかけた気体の中



8·8 図　衝突1回あたりのエネルギー損失率
(Christophorou and Carter, 1968)

を動く電子の群の**移動度**や**拡散係数**を測定し，それから推定した $\Delta E/E$ の値である。この種の**電子群**(electron swarm)を用いる実験は低エネルギー領域でしばしば用いられるが，ビーム実験と違ってエネルギーが一定していないのが欠点である。このため8·8図でも横軸は電子群の中でのエネルギーの平均値になっている。さてこの図を見ると，He中でのエネルギー損失率は上で述べた 10^{-4} 程度の値になっているが，質量がもっと大きく，したがって $\Delta E/E$ がもっと小さくなると思われる多原子分子でのエネルギー損失が異常に大きくなっている。これは弾性散乱以外の原因によると考えるほかはなく，1 eV以下の低エネルギーでも $\Delta E/E$ が大きいものがあることは振動・回転の励起によるものと結論するほかはないだろう。このように振動・回転の励起は低エネルギー電子の減速に重大な役割を果たすものと推定される。

振動・回転の励起　それでは，電子の衝突によって分子の振動・回転はどのようにして励起されるのだろうか。電子は軽いので，0.03 eV くらい

の低エネルギーの場合でさえ 10^7 cm/sec という大きな速度をもっており，エネルギーが増せばさらに速くなる。それで分子の大きさ程度の距離を電子が走りすぎる時間は，分子回転の周期よりもずっと短く，電子衝突の間分子はほとんど動かないでいるとみることができる。そこで分子から見ると瞬間的に電子がとんできて，一つか二つの構成原子にエネルギー・運動量を与えて，またすぐにとんでいってしまうということになるだろう。電子が去ったあとの分子を調べ，改めてそれがもつエネルギーを重心運動・回転・振動に分けてみると，それぞれが新しいエネルギーを獲得していることになるだろう。これは古典的な見方ではあるが，平均的なエネルギー損失は古典的に考えてもそう間違いなく得られる。このように考えてみると，どうも実測された大きな $\Delta E/E$ は やはり理解困難であることがわかる。なぜかというと，分子の構成原子と電子との衝突でのエネルギーのやりとりは， やはり $\Delta E/E \sim m_e/M_a$ (M_a は相手の原子の質量)の程度で，10^{-3} より大きくはならないからである。実際に，等核二原子分子と電子との相互作用のポテンシャルを

$$V = v(r_1) + v(r_2) \tag{32}$$

とし，r_1, r_2 をそれぞれの原子から電子までの距離，$v(r)$ は電子と原子の間の相互作用で遠方では指数関数的に減少する静電的ポテンシャルとして Born 近似を適用してみると，予想どおり $\Delta E/E$ は m_e/M_a 程度以上にはならないことがわかった。

この困難を解決する鍵は簡単なところにあった。つまり，分子結合ができるときに，構成原子の電子雲はかなりゆがみ，その結果分子の作りだす静電場は(32)のようなゆがまない原子の作る場の単純な和とは違うのである。その結果，異核二原子分子ならば電気双極子が，等核二原子分子でも電気四極子が生じ，遠方で指数関数的ではなくそれぞれ分子重心からの距離の2乗，3乗に反比例してゆっくり減少するポテンシャル場を与えることになる。しかもこれらの長距離力は分子の向きによって著しく変わり，電子が近くを通るとき分子の向きを変えようとする作用を生じることになるので，少なくとも回転の励起は以前考えられたよりもずっと起こりやすくなる。

もし Born 近似を用いて近似計算をするならば，分子の回転量子数が J, M から J', M' に変わり， 電子の波数ベクトル $\boldsymbol{k}$ が $\boldsymbol{k}'$ に変わるような非弾性散乱の散乱振幅は，5 章の(1)に相当して，

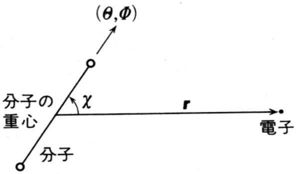
$$f(J,\ M,\ \boldsymbol{k}\to J',\ M',\ \boldsymbol{k}')=-\frac{1}{4\pi}\cdot\frac{2m_e}{\hbar^2}\iiint\exp\{i(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}')\cdot\boldsymbol{r}\}$$
$$\times Y^*_{J'M'}(\Theta,\ \Phi)Y_{JM}(\Theta,\ \Phi)V(\boldsymbol{r},\ \Theta,\ \Phi)d\boldsymbol{r}\sin\Theta\,d\Theta\,d\Phi \quad (33)$$

となる。ここで Y は 2 章の(41)で定義された回転運動の固有関数であり，$V(\boldsymbol{r},\Theta,\Phi)$ は分子重心から見て $\boldsymbol{r}$ の位置にある電子と，$\Theta,\ \Phi$ 方向に軸を向けた分子との間の相互作用ポテンシャルである。

等核二原子分子の回転励起　等核二原子分子である H_2 や N_2 などでは，電気四極子モーメントを Q として，遠方でのおもな相互作用は

$$V \xrightarrow{r\to\infty} -\frac{Qe}{r^3}P_2(\cos\chi) \quad (34)$$

である。χ は分子軸と $\boldsymbol{r}$ のなす角(8·9 図参照)，P_2 は 2 次の Legendre 関数である。数学公式



8·9 図　二原子分子と電子の相対位置座標

$$P_\mu(\cos\chi)=\frac{4\pi}{2\mu+1}\sum_{\nu=-\mu}^{\mu}Y^*_{\mu\nu}(\theta,\ \varphi)Y_{\mu\nu}(\Theta,\ \Phi) \quad (35)$$

($\theta,\ \varphi$ は $\boldsymbol{r}$ の向きを表わす角座標)を用いると，(33)で $\Theta,\ \Phi$ の積分と，$r,\ \theta,\ \varphi$ についての積分とを分離できる。この際

$$\iint Y^*_{J'M'}(\Theta,\ \Phi)Y_{\mu\nu}(\Theta,\ \Phi)Y_{JM}(\Theta,\ \Phi)\sin\Theta\,d\Theta\,d\Phi \quad (36)$$

の形の積分を計算しなければならない。その公式の算出は本書の程度をこえるし，得られる公式も長いのでここでは示さない。ただ重要なことを指摘すると

$$J+J'+\mu=\text{even} \quad (37\text{ a})$$
$$|J-J'|\le\mu\le J+J' \quad (37\text{ b})$$
$$M'=M+\nu \quad (37\text{ c})$$

という条件が満たされているときだけ(36)の積分が 0 にならないという点である。そこで(34)の相互作用のように $\mu=2$ のときには

$$J'=J,\quad J\pm2 \qquad (\text{ただし } J=J'=0 \text{ は禁止}) \quad (38)$$

だけが可能となる。励起 $J\to J+2$ に対して断面積を計算すると(Gerjuoy and Stein, 1955)

$$\sigma(J,\ k\to J+2,\ k')=\frac{1}{2J+1}\sum_M\sum_{M'}\frac{k'}{k}\int|f(J,\ M,\ \boldsymbol{k}\to J',\ M',\ \boldsymbol{k}')|^2d\hat{\boldsymbol{k}}'$$
$$=\frac{8}{15}\pi a_0{}^2\left(\frac{Q}{ea_0{}^2}\right)^2\frac{k'}{k}\frac{(J+1)(J+2)}{(2J+1)(2J+3)} \quad (39)$$

という簡単な式になる。$\hat{\boldsymbol{k}}'$ は $\boldsymbol{k}'$ の向きを表わす単位ベクトル，$\hat{\boldsymbol{k}}'$ についての積分は $\boldsymbol{k}'$ の向き(電子の散乱方向)についての積分を意味する。熱エネルギー領域の電子と H_2, N_2 との衝突では，この式は実験的な $\Delta E/E$ をほぼ満足に説明することができた。なお，相互作用としては漸近形(34)を r の小さいところまで使っている。

低エネルギーでも Born 近似がよい理由　ふつう Born 近似というのは高エネルギー衝突においてだけ使える近似法とされている。それを用いて低エネルギー衝突の計算をして実験とよく合ったとしても，それは偶然なのかもしれない。また相互作用の漸近形を $r\to 0$ にまで使うのはいかにも乱暴なやり方ではなかろうか。このような観点から Born 近似の公式の性質をさらに詳しく調べてみた結果，理論と実験の一致はけっして偶然ではないことがわかった(Takayanagi, 1965)。それを見るには，(33)で入射電子の平面波 $\exp(i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r})$ と散乱電子の平面波 $\exp(i\boldsymbol{k}'\cdot\boldsymbol{r})$ [(33)ではその複素共役量が現われている]とを公式 2 章の(63)によって部分波に分解してみるのがよい。l 番目の部分波には $P_l(\hat{\boldsymbol{k}}\cdot\hat{\boldsymbol{r}})$ という $\boldsymbol{r}$ の向きに関係する因子を含むが，ここで $\hat{\boldsymbol{k}}\cdot\hat{\boldsymbol{r}}$ は $\boldsymbol{k}$ と $\boldsymbol{r}$ のなす角の cos であるから，それをまた(35)の公式によって $\boldsymbol{k}$ の向きに関する関数 Y と $\boldsymbol{r}$ の向き θ, φ に関する $Y(\theta, \varphi)$ とで表わすことができる。入射平面波，散乱平面波の両方についてこのようなことをやると，結局(33)で $\boldsymbol{r}$ の角度成分についての積分としては

$$\iint Y^*_{l'm'}(\theta, \varphi)\, Y^*_{\mu\nu}(\theta, \varphi)\, Y_{lm}(\theta, \varphi)\sin\theta\, d\theta\, d\varphi$$

の形のものがたくさん出てくることになる。l は入射電子の軌道角運動量，l' は出ていく電子の軌道角運動量の大きさを表わし，m, m' はそれぞれの z 成分である。$\mu=2$ の場合，(36)から(38)が出たと同様にして

$$l'=l,\quad l\pm 2 \qquad (\text{ただし } l=l'=0 \text{ は禁止}) \tag{40}$$

などの選択則が得られる。さて，いま考えているエネルギー領域では，l と l' がともに小さい組み合わせだけが非弾性散乱にきくことに注意しよう。古典力学に対応させると衝突径数 b と l とは $l\simeq kb$ の関係にある(2-4 参照)から，k がごく小さいときには l がよほど小さくないかぎり b が著しく大きくなり，きわめて遠くをすれ違う衝突となってしまって回転励起が起こらないのである。量子論では l は 0, 1, 2, … というとびとびの値をもつが，いま考えているエネルギー領域では $l=0$ の部分波(s 波)と $l=1$

の波(p 波)だけが非弾性散乱を起こしうる近接衝突とみられる。そこで(40)を見ると，l または l' のどちらかが 0 (s 波)なら他方はどうしても 2 (d 波)でなければならず，d 波はいまの場合きわめて遠くを通る軌道に相当するので励起はほとんど起こさない。そこでただ一つの可能性は $l=l'=1$ ということになる。ところで $l=1, l'=1$ はいずれも分子の広がりの外縁部を通る波になっているので，おそい電子であるにもかかわらず分子の作る場によるゆがみが少なく，またそこでは相互作用もさほど強くないので摂動論第一次近似が使える。つまり Born 近似がよいことになる。さらに，分子の中まではいり込まない波だけで話がすんでいるので，相互作用も漸近形で十分なのである。

この議論からわかるように，衝突のエネルギーをだんだん高くしていき，$b\sim l/k$ を小さくしていくと，p 波であってもやがてかなり分子の中まではいり込むようになるであろう。そうなれば Born 近似もいけなくなるし，r の小さいところでは(34)の漸近形でなく，もっと正確な相互作用を用いなければならなくなる。等核二原子分子の場合，四極子相互作用だけがきく場所からもう一歩分子に近づくと，まず分極力(6-2 参照)を感ずるようになる。分子の分極率は分子軸に平行に電場をかけたときの値 $\alpha_{\parallel}$ と垂直に電場をかけたときの値 $\alpha_{\perp}$ が異なるという特徴をもっている。このため電子との間の分極力も分子の向きによることになり，原子の場合の 6 章の(26)に相当するポテンシャルの漸近形は

$$-\frac{\alpha e^2}{2r^4}-\frac{\alpha' e^2}{2r^4}P_2(\cos\chi) \tag{41}$$

となる。ここに

$$\alpha=\frac{1}{3}(\alpha_{\parallel}+2\alpha_{\perp}),\quad \alpha'=\frac{2}{3}(\alpha_{\parallel}-\alpha_{\perp}) \tag{42}$$

である。(41)の第二項を(34)と組み合わせると，分子の向きに関係する相互作用ポテンシャルは

$$-\left(\frac{Qe}{r^3}+\frac{\alpha' e^2}{2r^4}\right)P_2(\cos\chi) \tag{43}$$

となる。α' は通常正であるが，Q は分子によって正にも負にもなる。たとえば H_2 では $Q>0$ であるが N_2 では $Q<0$ であることがわかっている。$Q>0$ ならば(43)の二つの力は強め合うので，衝突のエネルギーが増して分極力の作用がききはじめたとき回転励起断面積は少なくもはじめのうち増加する。逆に $Q<0$ では断面積は減少する。

さて，電子の波のゆがみの程度をおおざっぱに見積もるために，(41)の球対称部分の作用（分子の向きで平均して生き残る相互作用）を考えてみよう。これに関連したことは演習問題 2. の 2. をはじめとして何回も出てきたが，ここでもう一度くりかえすなら，l 番目の部分波に対する有効ポテンシャルが

$$-\frac{\alpha e^2}{2r^4}+\frac{\hbar^2}{2m_e}\frac{l(l+1)}{r^2} \tag{44}$$

となること，これが

$$r=\sqrt{\frac{2\alpha}{l(l+1)a_0}} \tag{45}$$

において

$$\frac{1}{8}\{l(l+1)\}^2\frac{e^2}{a_0}\cdot\frac{a_0{}^3}{\alpha} \tag{46}$$

という高さのポテンシャル障壁をもつことがたいせつな点である。いま問題にしている p 波($l=1$)に対する(46)の値がもし入射電子のエネルギーより十分大きければ，p 波は分子の中心部に近づくことができず，Born 近似でかなり正しい答が期待できるであろう。このポテンシャル障壁の高さは，H_2 ではおよそ 2.45 eV，N_2 では 1.14 eV ほどになる。したがって入射電子のエネルギーが 1 eV よりも十分小さいならば，多分 Born 近似が使える。逆にエネルギーが 1 eV に近づくと，p 波の波動関数は平面波の中の p 波とは違ってきて，さらに電子のエネルギーが障壁の高さとほぼ同じかそれ以上になると，p 波は分子の中深くはいり込むことになり，平面波でいけないのはもちろん，相互作用も(34)またはそれに(41)を加えた程度のものではすまされなくなる。このようなエネルギー領域ではひずみ波近似または緊密結合の近似が適用されるべきで，実際にそのような計算が行なわれた H_2 では広いエネルギー範囲にわたってかなりよく実測と一致する結果が得られている。H_2 に対する断面積の実測値を 8・10 図に示す(Crompton 他，1969；Gibson，1970；Linder and Schmidt，1971)。

異核二原子分子の回転励起　さてこんどは異核二原子分子を考えよう。このような分子は電気双極子モーメント μ をもつので，電子との相互作用は (34)よりもさらに遠くまで到達し，そのポテンシャルの漸近形は

$$-\frac{\mu e}{r^2}P_1(\cos\chi) \tag{47}$$

となる [$P_1(\cos\chi)=\cos\chi$]。このために，l の小さい部分波に限らず，ずっと大きい l の部分波までも非弾性散乱に寄与するようになる。このように

して，励起断面積への寄与の大部分が遠い衝突からくるので，等核二原子分子の場合よりも一層よい近似で Born 近似が使えることになる。なお，(37)によって，

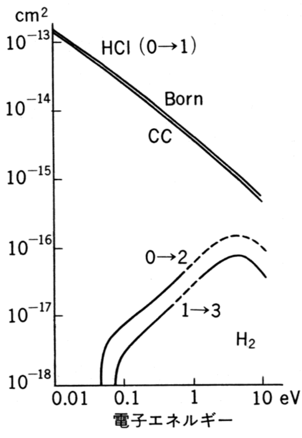
$$J'=J\pm1 \tag{48}$$

という選択則が得られる。励起 $J\to J+1$ に対し，(47)を近いところまで用いることにし Born 近似を適用して断面積を求めると（Massey, 1931; Takayanagi, 1966）

$$\sigma(J,\, k\to J+1,\, k')=\frac{8\pi}{3k^2}\left(\frac{\mu}{ea_0}\right)^2\frac{J+1}{2J+1}\log\frac{k+k'}{k-k'} \tag{49}$$

となる。近距離でもっと正確なポテンシャルを用い，Born 近似でなく緊密結合の方法を用いて計算した結果とくらべてみることによって，(49)が広いエネルギー範囲にわたってよい近似になっていることがわかっている。例として HCl での励起 $J=0\to J=1$ に対し理論的に計算された断面積(Itikawa and Takayanagi, 1969)を，H_2 の断面積の実測値といっしょに 8·10 図に示す。電気双極子モーメントをもつ分子で励起断面積が大きいのは長距離力が作用しているからであり，(49)によるこの断面積の極大が，励起エネルギー(しきい値)のわずか 1.72 倍という低い入射エネルギーのところにあるのも，この相互作用の特色の一つである。

分子振動の励起　つぎに振動励起について簡単にふれておこう。この場合も長距離力が重要な寄与をする可能性がある。すなわち，(34)の Q, (41)



8·10 図　H_2 および HCl に対する回転励起断面積。H_2 では実測値(実線)を理論値(破線)でつないだ。HCl では Born 近似および緊密結合(CC)による計算値を示した。

のαやα', (47)のμなどの分子定数はいずれも分子内核間距離の関数である。しかも一般には平衡核間距離でこれらの定数が極値をとっているわけではないので，外から電子が近づくとエネルギーが低くなる方向に核間距離が変わろうとする。そこで振動状態が変わりうることになる。例として極性分子 ($\mu \neq 0$) を考え，最も遠くまで到達する(47)の相互作用に限って話をすすめよう。μを平衡核間距離 $R=R_0$ の付近で展開し

$$\mu(R)=\mu(R_0)+(d\mu/dR)_{R_0}(R-R_0)+\frac{1}{2}(d^2\mu/dR^2)_{R_0}(R-R_0)^2+\cdots \tag{50}$$

とおく。振動量子数 v から v' への遷移を引き起こす非対角行列要素は

$$\begin{aligned}(v'|\mu|v)=&(d\mu/dR)_{R_0}(v'|R-R_0|v)\\&+\frac{1}{2}(d^2\mu/dR^2)_{R_0}(v'|(R-R_0)^2|v)+\cdots\end{aligned} \tag{51}$$

ただし

$$(v'|(R-R_0)^n|v)\equiv\int\chi_{v'}(R)(R-R_0)^n\chi_v(R)dR \tag{52}$$

で，χは(5)の振動関数である。ところで，多くの分子の基底電子状態の断熱ポテンシャル(O_2, O_2^+ についての 8・4 図，H_2 についての 8・7 図など参照)の一番下の部分は，かなりよい近似で(ポテンシャルの底を 0 にえらんで)

$$\frac{K}{2}(R-R_0)^2 \tag{53}$$

のように 2 次曲線で表わされる。つまり分子を調和振動子とみなすことができる。K は**力の定数**で，振動エネルギー準位

$$E_v=\left(v+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega \qquad (v=0,\ 1,\ 2\ \cdots) \tag{54}$$

の間隔 $\hbar\omega$ と

$$K=M\omega^2 \qquad (M \text{ は 2 原子の換算質量}) \tag{55}$$

の関係にある。この近似を用いると振動関数は(回転の影響を無視して)

$$\chi_v(R)=\left(\frac{M\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4}\frac{1}{(2^v v!)^{1/2}}\exp\left(-\frac{1}{2\hbar}M\omega u^2\right)H_v\left(u\sqrt{\frac{M\omega}{\hbar}}\right) \tag{56}$$

$$(u=R-R_0)$$

となる。ここで $H_v(x)$ は Hermite(エルミート)多項式で

$$H_v(x)=(-1)^v\exp(x^2)\frac{d^v}{dx^v}\exp(-x^2) \tag{57}$$

で与えられる†。

† 調和振動子についての詳しいことは量子力学の教科書参照のこと。

このような振動関数のもつたいせつな性質の一つは，(51)の主要項($n=1$の項)に対しては $v'-v=\pm 1$ のときだけ(52)の行列要素が0でないということである。つまり隣の準位への遷移が最もよく起こる。このとき

$$|(v+1|R-R_0|v)|^2=(v+1)|(1|R-R_0|0)|^2$$
$$=(v+1)\hbar/2M\omega \qquad (58)$$

であることがわかっている。

さて，Born 近似を用いると振動・回転の同時励起の断面積は，(49)を拡張した式

$$\sigma(v,\ J,\ k\to v',\ J+1,\ k')=\frac{8\pi}{3k^2}\frac{|(v'|\mu|v)|^2}{(ea_0)^2}\frac{J+1}{2J+1}\log\frac{k+k'}{k-k'} \qquad (59)$$

同様に，振動は励起され，回転量子数は1へる場合の断面積は

$$\sigma(v,\ J,\ k\to v',\ J-1,\ k'')=\frac{8\pi}{3k^2}\frac{|(v'|\mu|v)|^2}{(ea_0)^2}\frac{J}{2J+1}\log\frac{k+k''}{k-k''} \qquad (60)$$

となる。Jの変化は $J\to J\pm 1$ しかないので，これで $v\to v'$ のすべての場合が考慮されたことになる。非弾性散乱後の電子の波数 k' と k'' は最後の回転状態が違う分だけの差をもつが，振動のエネルギー変化にくらべて回転のエネルギー変化は小さいのでこれを近似的に無視すれば ($k'\simeq k''$)，振動励起の全断面積は

$$\sigma(v,\ k\to v',\ k')=\frac{8\pi}{3k^2}\frac{|(v'|\mu|v)|^2}{(ea_0)^2}\log\frac{k+k'}{k-k'} \qquad (61)$$

となる†。

すでに述べたように，$v'=v+1$ の励起が最も起こりやすいが，$v'=v+2$ 等もまったく起こらないわけではない。また $v'=v+1$ に対しても(58)を用いて得られる行列要素は，あくまでも近似的なものである。最も便利な行列要素の出し方としてはつぎのようなやり方も考えられる。すなわち，$|(v'|\mu|v)|^2$ という量が，気体による赤外線吸収強度の式の中にもはいっていることに注目し，吸収強度の測定値から逆にこの量を求める方法である。こうすれば調和振動子近似という制約を含まない行列要素が得られる。

ここで一つ注意しておきたいことがある。それは，(50)の第一項 $\mu(R_0)$ は(51)にはまったく寄与しないということである。したがって，$\mu(R_0)=0$ であっても(50)の第二項以下に0でないものがある限り，電気双極子相

---

† 振動が脱励起される場合を考えるには，(59)，(60)，(61)の対数の中の分母 $k-k'$ 等をそれぞれ絶対値 $|k-k'|$ 等にしておけばよい。

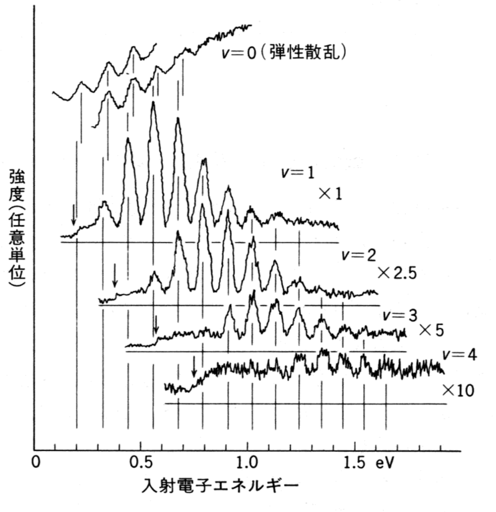
互作用を通じての振動励起が可能になる。二原子分子の場合 $\mu(R_0)=0$ というのはまず等核の場合に限られ，その場合は対称性からみてRが変わったからといって電気双極子が現われることはないであろう。しかし，多原子分子になると話は別である。たとえば CO_2 という分子は，平衡状態ではCの左右にOが一つずつ対称的に,全体が一直線に並んだ形をしており，$\mu=0$ である。ところが同じ直線上に限っても左右非対称な変形をすれば $\mu\neq0$ になるし，また直線からはずれて折れ曲がり振動をするときも μ が 0 でなくなる。実際これらの運動に相当する振動は赤外活性で，つまり赤外線を吸収してそのような振動をはじめることができる。この場合もそれぞれの振動の型に応じ赤外吸収強度から $|(v'|\mu|v)|^2$ を求め，(61)によって電子衝突における励起断面積を推定することができる。

以上，電気双極子相互作用(47)について述べてきたことは，(34)や(41)にもかなりの程度使える。たとえば Q, α, α' などを $R-R_0$ について展開して考えると，多くの場合 $v\to v\pm1$ の遷移が最も起こりやすいことが推測できる。また Born 近似の公式を導き出すこともできるが，四極子相互作用や分極力は電気双極子相互作用にくらべて到達距離が小さく，近接衝突が一層重要となるので，Born 近似はそれほどよい結果を与えるとは思われない。

8-4　振動・回転の励起(その二)——共鳴現象

共鳴性の振動励起　上述のような長距離力による振動励起のほかに近距離力による振動励起も可能で，とくに一時的に電子が分子につかまえられ負のイオンが作られるような共鳴散乱では長距離力の場合とは違った顕著な現象が見られる。まず共鳴現象が一般にそうであるようにごく限られたエネルギー範囲で顕著な振動励起が起こる。つぎに長距離力の場合振動量子数の変化 $\Delta v=v'-v$ が大きくなるにつれ励起断面積は急速に小さくなるのに反し，共鳴過程では相当大きな Δv の励起も観測される。さらに各振動準位の励起断面積が入射エネルギーの関数としてはげしく増減する。代表的な例としてあげられるものに N_2 分子の振動励起がある。入射電子エネルギーが 1.5～3.5 eV の範囲にあるとき，振動励起断面積は異常に大きくなる。1·2 図に示した N_2 の全断面積でも同じエネルギー領域に大きなピークが見られる。その大部分は弾性散乱(および回転励起)であるが，振動

励起も 10% くらい含まれており，他の二原子分子の振動励起に比し，また同じ N_2 で共鳴領域外での振動励起とくらべてはなはだ大きい。8·8 図の $\Delta E/E$ についても N_2 が 2〜4 eV で非常に大きい値を与えているが，これはいま述べた振動励起によるものである。N_2 の場合 $\Delta v=8$ までの励起が観測されている(Schulz, 1964)。さらにこれらの各振動準位の励起断面積はくしの歯状のたくさんの小さなピークから成り立っている。1·2 図の全断面積でも若干そのような構造が見られる。断面積の絶対値はそれほど大きくないが，エネルギー分解能がよく，一層みごとなくしの歯構造が見られる実測値の例として O_2 の振動励起を 8·11 図に示す。これは散乱角 60° の方向に出てきた電子のエネルギーを分析し，各振動準位の励起に相当したエネルギー損失のある電子の数を数えて得た曲線である。これで見るとどの準位の励起もほぼ同じ入射エネルギーのところでピークをもっている。このような性格はどう理解したらよいであろうか。それは一時的に作られる負の分子イオン O_2^- の振動準位を表わすのである。つまり一つの振動準位にある O_2^- のエネルギーと同じになるような全系のエネルギーで



8·11 図　O_2 の振動励起(62)の断面積に見られるくしの歯の形の構造(Linder and Schmidt, 1971)

e+O_2 の系が衝突すると，電子が共鳴的に分子の作る場にとらえられて O_2^- になる。その負イオンがこわれて再び自由な電子と O_2 に戻るときに，O_2 はいろいろな振動準位に落ち着く可能性をもっているのである。O_2^- のどの振動準位から O_2 のどの振動準位に落ち着きやすいかは共鳴状態の寿命および電子状態の励起(8-1)で出てきたような Franck-Condon 因子に左右されることが多いであろう。つまり O_2^- と O_2 との振動波動関数の重なりが重要な鍵をにぎっているのである。いま例にあげた O_2^- の場合，電子状態は記号 $^2\Pi_g$ で表わされる対称性をもつと推定されている。したがって式で書くとこの振動励起は

$$\begin{aligned} e+O_2(X\,^3\Sigma_g^-,\ v=0) &\longrightarrow O_2^-(^2\Pi_g,\ v') \\ &\longrightarrow O_2(X\,^3\Sigma_g^-,\ v)+e \qquad (62) \end{aligned}$$

となる。負のイオンで断熱ポテンシャルの形や極小の位置が中性分子と同じではないため，はじめの O_2 が $v=0$ にあったものが O_2^- ではいろいろな v' に上がりうる。それが O_2 に戻るときにもう一度 v が大きく変わるチャンスをもつのである。一般に同じ v に到達するのにいく通りかの中間の v' を経由する可能性があり，それらの間の干渉によってピークの形や位置がくずれることもある。

8-5　振動・回転の励起(その三)——断熱近似

本節では主に Born 近似を用いて振動・回転の励起を論じてきた。本来この近似は高速衝突で有効な計算法である。低エネルギー領域でも実測に近い断面積を与えることがあるが，いつもそうとは限らない。第一に入射電子の波動関数は平面波では不十分で，標的分子との相互作用による波のゆがみを考慮しなければならない。そのような考えによる最も簡単な計算方法がひずみ波近似である。この方法については，標的が原子の場合について 4 章で述べた。しかしこれは励起確率が小さいとする摂動論にもとづく近似法であるから，少し確率が大きくなるとこの方法も不十分になる。そのときは標的の多数の固有状態を考慮に入れて連立方程式を解く緊密結合法を用いなければならない。この種の計算ではいくつまで状態を考慮したら得られる答が収束してくれるかが問題となる。さらに気になるのは，4 章の(4)(25)などに見られる U_{00}，$U_{\alpha\alpha}$ 等がそれぞれ始状態および α 状態にある標的の内部座標について平均してしまった相互作用である点であ

る。電子は質量が小さいので低エネルギーでもかなり大きな速度をもちうる。それで分子の向きがいくらも変化しないうちに通り過ぎてしまう。そうだとすると向きで平均した相互作用よりも，むしろ分子の向きを固定しておいて電子を走らせるほうが相互作用の実体に近いのではないだろうか。このように考えていくと，少なくとも分子回転に関する限り，ひずみ波近似・緊密結合法という一連の計算法は最善とは思われなくなる。

そこで4章(38)，(39)式で与えた断熱近似が登場する。この近似はもともと中性子散乱に関連してChase(1956)が導入したものであるが，電子・分子衝突にもあてはまる近似法である。

分子回転の励起に対してはOksyuk(1965)がこの方法を用いているが，残念ながら用いた相互作用が非現実的なものであったから，実験とくらべられる答は出せなかった。その後この近似法の有用性が強調され(Takayanagi, 1967)，H_2分子の回転励起に用いられて成功し(Hara, 1969)，広く電子・分子衝突に使われるようになった。電子の通過時間が振動周期よりも短くなると，分子の向きだけでなく分子内核配置(二原子分子なら核間距離)も固定しておいて電子散乱の計算をする場合もあり，向きだけ固定して振動座標については緊密結合法を適用する場合もある。ここでは立入らないが，電子状態励起を扱うとき，分子振動に関心がなければ，核間距離は一つに固定してしまって電子状態に関しひずみ波近似や緊密結合法を適用するなどさまざまな組合せが考えられる。なお断熱近似という名称はわかりにくいのでしばしば核固定近似という呼び方が用いられる。

ここでは簡単のため純粋に回転だけの励起を考えることにする。分子は直線形とし，核間距離は平衡値に固定してしまう(剛体回転子の近似)。回転波動関数はこの場合球面調和関数 $Y_{JM}(\Theta, \Phi)$ ［本章(5)参照］となる。電子衝突による回転励起断面積 $\sigma(JM \to J'M')$ は以下の公式で計算される(分子軸の向き Θ, Φ を軸方向の単位ベクトル $\hat{\boldsymbol{R}}$ で代表させる)。

$$f(J, M, \boldsymbol{k} \to J', M', \boldsymbol{k}') = \int Y^*_{J'M'}(\hat{\boldsymbol{R}}) f_{\hat{R}}(\boldsymbol{k} \to \boldsymbol{k}')\, Y_{JM}(\hat{\boldsymbol{R}})\, d\hat{\boldsymbol{R}} \tag{63}$$

$$q(J, M, \boldsymbol{k} \to J', M', \boldsymbol{k}') = \frac{k'}{k} |f(J, M, \boldsymbol{k} \to J', M', \boldsymbol{k}')|^2 \tag{64}$$

$$\sigma(J, M \to J', M') = \int q(J, M, \boldsymbol{k} \to J, M, \boldsymbol{k}')\, d\hat{\boldsymbol{k}}' \tag{65}$$

$\hbar\boldsymbol{k}$，$\hbar\boldsymbol{k}'$ はそれぞれ衝突前後の電子の運動量ベクトル，$f_{\hat{R}}$ は分子の向き $\hat{\boldsymbol{R}}$ を空間に固定したときの電子の弾性散乱振幅である。(63)の積分を実

行するためには，分子の向き $\hat{\boldsymbol{R}}$ をいろいろに変えたときの $f_{\hat{R}}$ をあらかじめ求めておかなければならない。なお，厳密には $k' \neq k$ であるが，励起または脱励起の確率が無視できないような最終状態は通常有限個であり，入射電子のエネルギーがそれらすべての励起または脱励起のエネルギーにくらべて十分大きければ $k'/k \cong 1$ とおくことができるであろう。$f_{\hat{R}}$ が弾性散乱振幅とみなされるについても同様の考察が背後にある。そのような近似の下では，(63)，(64)から全衝突(微分)断面積が

$$\sum_{J'M'} q(J, M, \boldsymbol{k} \to J', M', \boldsymbol{k}') = \int |f_{\hat{R}}(\boldsymbol{k} \to \boldsymbol{k}')|^2 \cdot |Y_{JM}(\hat{\boldsymbol{R}})|^2 d\hat{\boldsymbol{R}} \qquad (66)$$

で与えられる。ここで $Y_{JM}(\hat{\boldsymbol{R}})$ の性質

$$\sum_{JM} Y^*_{JM}(\hat{\boldsymbol{R}}) Y_{JM}(\hat{\boldsymbol{R}}') = \delta(\hat{\boldsymbol{R}} - \hat{\boldsymbol{R}}') \qquad (67)$$

を用いた。(66)をさらに始状態を指定する M で平均すると，$|f_{\hat{R}}(\boldsymbol{k} \to \boldsymbol{k}')|^2$ を分子の向き $\hat{\boldsymbol{R}}$ で平均したものになる。すなわち，弾性散乱の断面積を分子の向きで平均すればよい。

このように，断熱近似を用いれば回転励起・脱励起の断面積も全断面積も一段と扱いやすい弾性散乱の問題に帰着するのが利点となっている。しかし利点はそれだけではない。断面積の間の関係が出てくるのも有難いことである。たとえば H_2 の回転励起と D_2 の回転励起は(63)～(65)によれば差が出ない。事実，緊密結合法で別々に計算された両分子の回転励起断面積は，励起のしきい値付近(そこでは $k'/k \cong 1$ でない)以外ではよく一致している。また H_2 による電子の弾性散乱の振幅 $f_{\hat{R}}(\boldsymbol{k} \to \boldsymbol{k}')$ と HD 分子による弾性散乱の振幅とは，分子の重心位置が少しずれる効果を表わす簡単な位相因子だけの違いになる。また同程度の近似で

$$q(J, \boldsymbol{k} \to J', \boldsymbol{k}') = \sum_{J''} [(JJ''00 | JJ''J'0)]^2 q(0, \boldsymbol{k} \to J', \boldsymbol{k}'') \qquad (68)$$

[M' については加え，M については平均してある。$k \cong k' \cong k''$ で $\boldsymbol{k}''$ は $\boldsymbol{k}'$ と同じ方向とする。$(JJ''00 | JJ''J'0)$ は Clebsch-Gordan 係数] が導かれるが，これにより多数の回転励起準位間の遷移の断面積が基底状態 $(J=0)$ からの励起断面積に還元され，十分分解できないエネルギー損失スペクトルから個々の断面積を推定するなど広い応用が可能である (Shimamura, 1979, 1980)。

演習問題 8.

1. 電気四極子モーメント Q をもつ等核二原子分子に十分低エネルギーの電子が衝突したとき，回転量子数 J から $J-2$ へと**脱励起**(de-excite) する断面積を求めよ。

［ヒント 励起断面積(39)を利用する。］

2. 低エネルギー電子による分子回転の励起と，同じエネルギーの陽電子による励起とで断面積の異同を論ぜよ。

3. 球対称原子による散乱で，部分波ごとの位相のずれ η_l (2-3 参照)がわかっているとき，運動量移行断面積(31)を計算する公式を求めよ。

［ヒント Legendre 関数についてのつぎの公式を利用する。］

$$\int_{-1}^{1}P_n(x)P_m(x)dx=\delta_{nm}2/(2n+1)\,;\quad xP_n(x)=\frac{n+1}{2n+1}P_{n+1}(x)+\frac{n}{2n+1}P_{n-1}(x)$$

9. 分子衝突における振動・回転の励起・脱励起

9-1 定性的な考察

室温の気体中での分子衝突で振動や回転の励起や脱励起はどのくらい起こっているものであろうか。まずエネルギーの点からながめてみよう。室温で気体分子1個あたりの平均の運動エネルギーは 1/25eV の程度のものである。分子回転のエネルギー準位の間隔は通常この値よりずっと小さいので，少なくもエネルギー的には回転励起が可能であることがわかる。これに反して振動の励起エネルギーは余り重くない二原子分子の場合 0.1～0.3eV くらいの大きさをもつので，平均的な運動をしている二つの分子の衝突ではとても励起できない。Maxwell 速度分布のごく高エネルギーのすそにあたるような少数の分子の衝突ではじめて振動励起がエネルギー的に可能になる。もちろん気体の温度を上げていけばこのようなエネルギー的な制約は緩和されていくであろうが，それにしても振動励起では大きなエネルギーを注ぎ込む必要があるために回転励起よりは起こりにくい現象であろうと想像される。逆に励起状態にあるものを衝突によって下の準位に引きずりおろす脱励起ではエネルギー的な制約はまったくない。この場合振動と回転ではどちらが脱励起されやすいだろうか。

Massey の判別条件の適用　さて上の問題を考えるのに **7-1** で導いた Massey の判別条件を利用してみよう。つまり励起または脱励起で内部自由度と分子の並進運動の間でやりとりするエネルギー† の絶対値を ΔE, 主要な相互作用の到達距離を代表する長さを a, 衝突の相対速度(非弾性衝突の前後で速度が著しく変わる場合はなんらかの平均値を用いる必要があろ

† 内部自由度がいくつかあってその一つから別の一つへエネルギーが移り並進運動には変化がなければ $\Delta E=0$ である。

う)を v として，

$$a\Delta E/\hbar v \qquad (1)$$

という量を作り，これが1とくらべて大きいか小さいかを調べるのである。もし(1)が1より著しく大きいなら，この非弾性衝突の確率は非常に小さいことが予想される(7-1でも述べたように例外的な場合もありうるが，おおよその見当をつけるにはこのやり方でよかろう)。例として窒素気体の中の二つの分子の衝突を考え，v として平均的な相対速度をとり，ΔE として振動の励起エネルギー 0.29 eV を代入すると，(1)を1にする a の値はわずかに 0.02 Å くらいになってしまう。実際の分子間力のうち最も到達距離が短くて強いのは近距離で働く斥力で，これが振動励起や脱励起に主としてきくことがこのことから予想できる。ところでこの斥力のポテンシャルを近似的に指数関数 $A\exp(-R/R_0)$ で表わすとき，a に相当するのはパラメター R_0 ということになるであろうが，その値は経験的に 0.2 Å くらいもある。それで室温で代表的な衝突では(1)は10くらいになってしまい，室温ではエネルギー的に可能な脱励起の確率も小さいだろうと思われる。実際超音波の実験から推定される脱励起の確率は，10^{10} 回の衝突につき1回くらいの割合という非常に小さなものである†。ただし気体の温度を上げていくと確率は急激に上昇する。つぎに回転の励起・脱励起の代表例として，窒素分子での回転準位 $J=6$ と $J=8$ の間の遷移を考えてみよう。これを考えたのは室温の窒素気体でこのあたりの回転準位にある分子が多いことと，等核二原子分子では相互作用ポテンシャルの対称性から J の変化 $\Delta J=\pm 1$ は禁止され，$\Delta J=\pm 2$ が最も起こりやすいことがわかっているからである。この例では $\Delta E=0.0074$ eV ほどになり，(1)を1にする a は 0.7 Å くらいとだいぶ大きくなるから，ふつうの分子間力でちょうど励起されやすい条件になっているものと思われる。実際実験から推定される回転の励起・脱励起の確率も，10回の衝突について1回かそれ以上という程度で振動脱励起にくらべて大変起こりやすい。

なお振動遷移でも

$$N_2(v=1)+CO(v=0) \longrightarrow N_2(v=0)+CO(v=1) \qquad (2)$$

のようなエネルギー移行では，並進運動へいくエネルギーがずっと小さくなる(この例でいえば N_2 の振動エネルギーのうち10% 足らずが並進運動にいくにすぎない)ので，室温でもかなり起こりやすくなる。H_2 のように

† 同じ二原子分子でも窒素以外ではもう少し脱励起確率の大きいものが多い。

回転準位の間隔の大きいものと衝突する場合には，振動エネルギーの一部が H_2 の回転運動に吸われて並進運動へいく分をへらすということもありうる。

室温での振動脱励起のように確率が著しく小さいものでは，分子間力のちょっとした違いで計算される確率の値が何桁も変わってしまうことがあり，したがって正確な分子間力を知ることが先決問題になる。正確な分子間力を実験的に求めるのは困難なので，理論計算が頼りにされる。多原子系の電子状態のエネルギーを精度よく計算する試みは，電子計算機の発達と理論の進歩とに支えられて，いろいろな系で行なわれるようになってきたが，これも決して容易ではない。星間分子雲など 100 K 以下の低温気体では，振動遷移が無視できるから，分子内核間距離は固定して 2 分子の距離や相対的な向きによる分子間ポテンシャルの変化がわかれば十分である。これに反し，振動遷移が無視できなくなりはじめるエネルギー領域では，分子内の核配置をほんのわずか変えたときの分子間力の変化が重要になるので，これを精度よく求めることは今でも相当難しい問題である。

実験方法の代表的な例　振動・回転の励起・脱励起の確率を求める実験的方法はたくさんあるが，室温またはもっと低温の気体で昔から用いられてきた代表的な方法は超音波の異常吸収・異常分散の測定である。音の伝播では気体の各部分が周期的に断熱変化をして温度が増減をするが，この温度の変化はまず分子の並進運動のエネルギーを変え，それから分子衝突を仲介として振動・回転の自由度へ及ぶものである。超音波の振動数がある程度以上になると，並進運動のエネルギーの増減が振動・回転に伝えられないうちにつぎの位相がきてしまうことになり，内部自由度は変化から取り残されてしまう。このようになりはじめる音の振動数領域で音の吸収や音速の分散が顕著になるのである。ところで振動と回転では前にも述べたように励起・脱励起の確率が著しく違う。回転運動の変化が並進運動の変化に追いつかなくなるのは振動運動の場合にくらべて音の振動数が非常に高いところである。このため振動と回転では吸収・分散の起こる振動数領域がまったくかけ離れている。

高温(1000 K 以上)の気体での実験方法としては衝撃波管を用いるものが多い。超音波では比較的わずかの圧縮・膨張が周期的にやってくるのに反し，衝撃波管では大きな圧縮が一度だけやってくるという違いがある。大きな圧縮に伴って気体は数千度になるが，音の場合と同じくまず並進運

動のエネルギーだけがふえ，それが衝突によって回転に，若干おくれて振動へとエネルギーの分け前が伝えられるので，並進運動だけで見ると一度高温になったあと徐々に温度が低下し，内部自由度と並進運動が同じ温度になったところで温度変化がほぼ止まることになる。この間に要する時間を気体の密度の変化の精密測定などの方法で追跡すれば並進運動と内部自由度とがエネルギーのやりとりをする速さがわかる。いつでもというわけではないが，1分子あたりの平均回転エネルギーとか平均振動エネルギーは時間 t の指数関数の形で最終値に近づくことが多い。つまり

$$\bar{E}(t)=\bar{E}(\infty)+\{\bar{E}(0)-\bar{E}(\infty)\}e^{-t/\tau} \qquad (3)$$

のような時間の関数で表わされるということで，τ は**緩和時間**とよばれる。習慣上1気圧の気体中での値で表示することが多いようである。

振動・回転の遷移確率を実験で求めるもう一つの例をあげると，強い単色赤外光を吸収させることによって特定の高い振動状態にある分子をたくさん作りだし，衝突によってそれが Boltzmann 分布に戻っていく様子を分子が出す赤外線などの光の観測で監視するやり方がある。回転についても同様の手法があてはめられる。この種の実験ではレーザーの技術が大いに役だつ。可視または紫外域のレーザー光を吸収させると，回転状態を特定した電子的励起状態を作ることもできる。そのような励起分子から出てくる蛍光を調べる，いわゆる**レーザー誘起蛍光分光法**(laser-induced fluorescence spectroscopy)は多くの原子分子過程に応用されているが，光を出して低い電子状態へ移る前に振動・回転状態がどこへ移ったかの情報を伝えてくれることから，遷移の衝突断面積を知る手がかりになる。

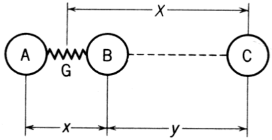
第一のレーザー光で特定の振動・回転準位にある分子を集中的にふやしたり，逆に特定準位にあるものを積極的にとり除いたりして，それが他の準位にある分子の数にどのような影響を与えるかを見るために第二のレーザー光を使うというやり方もある。

このほか，荷電粒子にくらべると技術的に難しくなるが，分子ビームを使っての衝突実験も行なわれている。

9-2　振動と並進運動の間のエネルギー移行

本節では振動のエネルギーが衝突によって2分子の相対運動のエネルギーに移ったり，その逆過程で振動が励起されたりする場合を考えよう。話

を簡単にするため，二原子分子と単一原子との衝突を考え，しかも3原子が一直線上に並んでいる1次元問題に限ることにしよう。問題の本質的な性格はこのような単純化によってあまり失われないと考えられるからである。9·1図のように座標をえらび，分子間力はBとCの距離だけによるとして $V(y)$ とおく。Cから見てAはBよりもずっと遠くにあるのでBとCの間の力だけを考えようというわけで，このようなモデルが従来多くの理論で取り入れられており，ここでもそう仮定することにする。しかし実際の分子間力はけっして分子を構成する個々の原子の間の距離の関数の和



9·1 図　二原子分子と単一原子との衝突

$$\sum_{ij} v_{ij}(r_{ij}) \tag{4}$$

(i, j はそれぞれ分子1, 2の中の原子を表わす)の形にはならないものであって，近似的なモデルとしてだけ(4)が用いられることに注意しておきたい。一方AとBの間の力は二原子分子ABの分光学的研究などから推定されて，そのポテンシャルはMorse(モース)関数などで近似されるが，さらに簡単なモデルとしては調和振動子模型が用いられる。そうするとAB間の相互作用ポテンシャルは $(K/2)(x-x_0)^2$ の形になり，振動エネルギー準位は

$$E_v=\left(v+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega \qquad (v=0,\ 1,\ 2,\ \cdots) \tag{5}$$

となる。2原子の換算質量を

$$m=\frac{m_A m_B}{m_A+m_B} \tag{6}$$

とすれば

$$K=m\omega^2 \tag{7}$$

の関係がある。

遷移確率の計算法　さて9·1図の3原子系に対するSchrödinger方程式は(全系の重心は静止しているとする。また図のGをAB分子の重心として)

$$\left\{-\frac{\hbar^2}{2M}\frac{\partial^2}{\partial X^2}-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}+v(x)+V(y)\right\}\Psi(x,\ X)=E\Psi(x,\ X) \tag{8}$$

の形になるであろう。E は全エネルギーである。また M は2分子の換算

質量

$$M=\frac{(m_{\mathrm{A}}+m_{\mathrm{B}})m_{\mathrm{C}}}{m_{\mathrm{A}}+m_{\mathrm{B}}+m_{\mathrm{C}}}$$

である。Ψを求めるのに最もよく用いられるのは，まずそれをABの振動固有関数 $\varphi_v(x)$ で展開するやり方である。もちろん φ_v は

$$\left\{-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}+v(x)\right\}\varphi_v(x)=E_v\varphi_v(x) \tag{9}$$

のような固有値問題の解であり，$v(x)$ が $(K/2)(x-x_0)^2$ の形なら固有値 E_v は(5)で与えられ，φ_v は8章の(56)で M を m，u を $x-x_0$ とおきかえたもので与えられる。一般の $v(x)$ においても $\varphi_v(x)$ としては

$$\int\varphi_v(x)\varphi_{v'}(x)dx=\delta_{vv'} \tag{10}$$

を満たすような規格化された実関数をとるのが便利である。そこでΨをそのような φ_v で展開して

$$\Psi(x,\ X)=\sum_v f_v(X)\varphi_v(x) \tag{11}$$

とおく。衝突の相手Cが近づくことによってABの振動が著しく変わらないならばこのような展開がとくに好都合であろう。もし衝突の前に分子が特定の振動状態 n にあったとすると，$f_v(X)$ は $X\to\infty$ で

$$\begin{aligned}f_n(X) &\longrightarrow \exp(-ik_nX)+A_n\exp(ik_nX)\\ f_v(X) &\longrightarrow \qquad\qquad\qquad A_v\exp(ik_vX) \qquad (v\neq n)\end{aligned} \tag{12}$$

の形になるようにきめられなければならない。波数 k_v は

$$k_v{}^2=\frac{2M}{\hbar^2}(E-E_v) \tag{13}$$

で与えられる。このような f が求められたなら，1回の衝突で $n\to v$ の遷移が起こる確率は

$$P(n\to v)=\frac{k_v}{k_n}|A_v|^2 \tag{14}$$

で与えられる。このあたりの考え方は4-1で考えた原子衝突の一般論を1次元問題に移しただけのことなので，改めて説明をする必要はないであろう。

4章の(4)に相当する式は(11)を(8)に入れ，左から $\varphi_{v'}(x)$ を掛け，x で積分することによって得られる。その際(9)と(10)を利用すると

$$\left\{\frac{d^2}{dX^2}+k_{v'}^2\right\}f_{v'}(X)=\sum_v U_{v'v}(X)f_v(X) \tag{15}$$

$$U_{v'v}(X)=\frac{2M}{\hbar^2}\int_{-\infty}^{\infty}\varphi_{v'}(x)V(y)\varphi_v(x)dx \tag{16}$$

となる。$y=X-\{m_A/(m_A+m_B)\}x$ なので，(16)の積分は X の関数となる。

さて，(15)を解く方法であるが，高速電子の散乱のようにBorn近似を用いることができると大変簡単であるが，低エネルギー分子衝突ではそうはいかない。Born近似では大部分の粒子が衝突相手の存在に影響されずにまっすぐ通りすぎていくと考えるのであるが，低エネルギー分子同士は相手を透過して裏側に出ることはできない。本節で考えている1次元の問題でなく3次元空間の衝突にすれば横をまわって通りぬけられるが，9-1で定性的に結論したように振動遷移には主として近距離力がきくので，遠くを通ったのではなんにもならない。近くにくれば必ず強い相互作用で軌道がひどく変わるに相違ない。したがってBorn近似ではどうしてもうまくいかない。そこでよく用いられるのがひずみ波の方法(4-3)である。すなわち，$n\to v$ 遷移の確率を出すには(15)のうち

$$\begin{aligned}&\left\{\frac{d^2}{dX^2}+k_n^2-U_{nn}(X)\right\}f_n(X)=0\\&\left\{\frac{d^2}{dX^2}+k_v^2-U_{vv}(X)\right\}f_v(X)=U_{vn}(X)f_n(X)\end{aligned} \tag{17}$$

の部分だけを取りだして解く。これは n, v 以外の振動状態は関係がないこと，さらに n から v への遷移はあっても逆に v から n へ戻る可能性はほとんどないことを仮定していることになる。低エネルギー分子衝突での振動遷移のように遷移確率が小さいときはかなりよい近似になっていると思われる。

ひずみ波近似での具体的な計算公式の導出　それでは(17)をどのようなやり方で解けばよいだろうか。4-3ではひずみ波近似の具体的な解き方を説明しなかったので，ここで少し説明しておくことにしよう。求める解は X の大きなところで(12)の形にならなければならないが，X の小さいところでもなんらかの条件をおく必要がある。もともと1次元モデルは3次元衝突問題の中で出てくる動径方程式に相当するものだと考えると，

$$f_v(X=0)=0 \tag{18}$$

とおくのが自然であろう。実際は低エネルギー分子衝突で2分子が古典力学での回帰点より奥まで侵入しあう距離はそう大きくないので，$X\to-\infty$ で f が0になるとしても結果には大きな違いはない。そこでまず(17)の第

一式を $X=0$ で 0, $X\to\infty$ で(12)の第一式の形になるという条件で解く。(17)の第一式はポテンシャル場による弾性散乱の式で，その解は遠方で

$$\sin(k_nX+\eta_n)$$

に比例する形になる。(12)の第一式に合わせるには適当に比例の定数を選んで漸近形を

$$-2i\exp(i\eta_n)\sin(k_nX+\eta_n) \tag{19}$$

としておけばよい。(17)の第一式を解くには数値積分をするのがふつうであるが, V が簡単な形のときには $f_n(X)$ を解析的に求められることもある。いずれにしても求められた f_n を(17)の第二式の右辺に代入すると，右辺

$$U_{vn}(X)f_n(X)\equiv F(X) \tag{20}$$

は既知関数となる。そこで非斉次方程式

$$\left\{\frac{d^2}{dX^2}+k_v{}^2-U_{vv}(X)\right\}f_v(X)=F(X) \tag{21}$$

を解いて

$$f_v(0)=0 \tag{18}$$

$$f_v(X)\xrightarrow{X\to\infty}A_v\exp(ik_vX) \tag{12}$$

となるような f_v を求めなければならない。それにはまず(21)で F を 0 でおきかえた斉次方程式

$$\left\{\frac{d^2}{dX^2}+k_v{}^2-U_{vv}(X)\right\}g=0 \tag{22}$$

を考え，$X=0$ で 0，遠方で

$$g_1 \longrightarrow \sin(k_vX+\eta_v) \tag{23}$$

となるような解 $g_1(X)$ を求める。これは(17)第一式を解くのと同種の仕事で, $X=0$ から外に向かって解けばよい。つぎに(23)の η_v と同じ η_v を含む

$$g_2 \longrightarrow k_v{}^{-1}\exp\{i(k_vX+\eta_v)\} \tag{24}$$

を漸近形とするような第二の解 g_2 を考える。これは原点で 0 にならない。一般に(22)の任意の二つの解 g_1, g_2 に対して

$$g_2\frac{dg_1}{dX}-g_1\frac{dg_2}{dX} \tag{25}$$

という量† を作るとこれは X によらない定数（X で微分して 0）になることが容易に示されるが，とくに(23), (24)のような関数をもってくるなら(25)の値は(漸近形を直接代入してわかるように) 1 である。このことを念頭におくなら

† 微分方程式論で Wronskian(ロンスキアン)とよばれているものである。

$$f_v(X)=g_1(X)\int_a^X g_2(X')F(X')dX'-g_2(X)\int_b^X g_1(X')F(X')dX' \tag{26}$$

が(21)を満足することは直接代入によって容易に確かめられる。a, b は定数である。しかも $X=0$ では g_1 が 0 であるから第一項は消え，$b=0$ とえらべば第二の積分も 0 になり(18)の条件が満たされる。つぎに(12)の形の漸近形になるようにするには $a=\infty$ ととればよい。こうして $f_v(X)$ が決定され，その漸近形から A_v がわかる。

$$\begin{aligned} A_v &= -k_v^{-1}\exp(i\eta_v)\int_0^\infty g_1(X)F(X)dX \\ &= -k_v^{-1}\exp(i\eta_v)\int_0^\infty g_1(X)U_{vn}(X)f_n(X)dX \end{aligned} \tag{27}$$

したがって斉次方程式(22)を解いて漸近形が(23)のようになる解 g_1 を求めると，(27)の積分を実行することで A_v がきまり，(14)で遷移確率が求められる。**4-3** で述べた荷電粒子散乱におけるひずみ波の方法でも，動径部分の方程式が本節で述べたようなやり方で処理できる。

指数関数型斥力の場合　以上で数学的準備ができたので，これを用いて振動遷移確率がどうなるかを調べよう。それには分子間力ポテンシャル $V(y)$ に具体的な形を入れなければならない。たびたび出てきたようにいまの場合近距離で作用する斥力が最も重要なので，

$$V(y)=C\exp(-\alpha y) \tag{28}$$

という指数関数を用いることにしよう。すると(16)から

$$\begin{aligned} U_{v'v}(X) &= \frac{2M}{\hbar^2}C\exp\left\{-\alpha\left(X-\frac{m_A}{m_A+m_B}x_0\right)\right\} \\ &\quad\times\int_{-\infty}^\infty \varphi_{v'}(x)\exp\left\{\frac{\alpha m_A}{m_A+m_B}(x-x_0)\right\}\varphi_v(x)dx \end{aligned} \tag{29}$$

となる。この場合，$X=0$ で f が 0 になるという(18)の条件を $X\to-\infty$ で 0 になるというように変えるなど若干の近似をすると後はひずみ波近似の計算が解析的にできて，その結果つぎのような確率が得られる (Jackson and Mott, 1932)。

$$P(n\to v)=\frac{\pi^2}{4}|A_{vn}|^2\left\{\frac{q_v^2-q_n^2}{\cosh\pi q_v-\cosh\pi q_n}\right\}^2\sinh\pi q_v\sinh\pi q_n \tag{30}$$

ここで

$$q_v=2k_v/\alpha$$

$$A_{vn}=\int_{-\infty}^\infty\varphi_v(x)\exp\left\{\frac{\alpha m_A}{m_A+m_B}(x-x_0)\right\}\varphi_n(x)dx \tag{31}$$

である。q が 1 の程度かそれ以上の大きさであれば $\sinh\pi q\simeq\cosh\pi q\simeq$

$e^{\pi q}/2$ であるが，分子衝突では多くの場合この近似が使えるので

$$P(n\to v)\simeq\frac{\pi^2}{4}|\Lambda_{vn}|^2(q_v^2-q_n^2)^2\exp\{\pi(q_v+q_n)\}/\{e^{\pi q_v}-e^{\pi q_n}\}^2 \quad (32)$$

さらに q_v-q_n が極端に小さくなければ

$$P(n\to v)\simeq\frac{\pi^2}{4}|\Lambda_{vn}|^2(q_v^2-q_n^2)^2\exp\{-\pi|q_v-q_n|\} \quad (33)$$

ところで

$$\Delta E\equiv E_v-E_n=\frac{\hbar^2}{2M}(k_n^2-k_v^2)$$

$$|q_v-q_n|=\frac{2}{\alpha}|k_v-k_n|=\frac{2}{\alpha}\frac{|k_v^2-k_n^2|}{(k_v+k_n)}=\frac{\sqrt{8M}}{\alpha\hbar}\frac{|\Delta E|}{\sqrt{T_v}+\sqrt{T_n}}$$

（T_n, T_v ははじめと終わりの相対運動のエネルギー）であるから

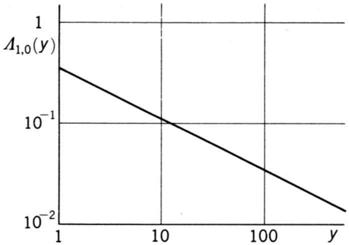
$$P(n\to v)\propto|\Lambda_{vn}|^2\left(\frac{M\Delta E}{\alpha^2}\right)^2\exp\left\{-\frac{\pi\sqrt{8M}}{\alpha\hbar}\frac{|\Delta E|}{\sqrt{T_v}+\sqrt{T_n}}\right\} \quad (34)$$

となる。Λ 因子については，基底状態とそのすぐ上の励起状態の間の遷移を例にとり，振動固有関数 φ には調和振動子の関数を用いて計算してみると

$$\Lambda_{1,0}=\frac{\lambda}{\sqrt{2y}}\exp\left(\frac{\lambda^2}{4y}\right) \quad (35)$$

$$y=m|\Delta E|/\hbar^2\alpha^2,\quad \lambda=m_A/(m_A+m_B) \quad (36)$$

となる。m は(6)で与えられる。$m_A=m_B$ の場合の $\Lambda_{1,0}$ のグラフを9・2図に示す。(34)～(36)からわかることは，まず（i）ΔE が小さいほど，また衝突のエネルギーが大きいほど P が大きい。この結論は，励起エネルギーの小さい振動ほど容易に励起や脱励起され，温度が高いほど平均の P が増すという経験的事実と合致する。（ii）M が小さいことも P を大きくするのに役だつ。もちろん α や $|\Delta E|$ が同じとしての話である。（iii）α が大きくなることも P を大きくするのに役だつ。とりわけ $|\Delta E|$ が大きく，衝突エネルギーが低い（気体の温度が低い）場合には，(34)の指数関数はきわめて小さくなり，α のちょっとの差が P の大きな変化を引き起こす。



9・2 図　(35)式のグラフ $\left(\lambda=\frac{1}{2}\text{ の場合}\right)$

衝突前後の相対速度の平均 $\bar{v}$ は

$$\bar{v}=\frac{\hbar(k_v+k_n)}{2M}$$

で与えられる。これを用いると(34)の指数関数の中味は

$$-\frac{2\pi|\varDelta E|}{\alpha\hbar\bar{v}}$$

となる。したがって

$$\frac{2\pi|\varDelta E|}{\alpha\hbar\bar{v}}\gg 1 \tag{37}$$

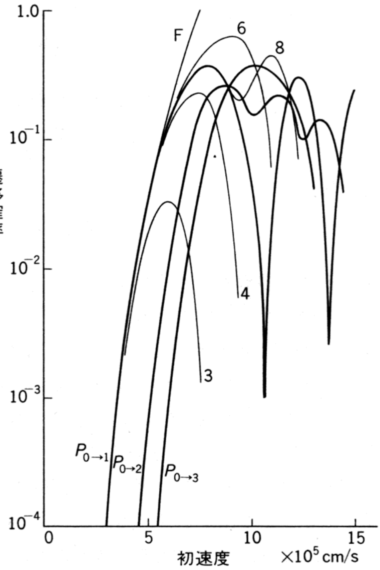
なら P はきわめて小さくなる。この表現は 9-1 で用いた Massey の判別条件に相当するものである。

確率(30)は相互作用(28)の式にある C にまったくよらないが，これは 9･1 図のような 1 次元モデルで議論しており，$f(X)$ が $X\to-\infty$ で 0 としているための特殊事情によるものである。すなわち C の変化は(28)で座標 X の原点をずらしたと同じ効果をもっているが，1 次元問題では近づく 2 分子は早かれおそかれ衝突し，衝突あたりの遷移確率は最初の分子の位置を少しうしろにずらせても手前に引き寄せても変わりないのである。

ひずみ波近似の適用限界 さて衝突のエネルギーがだんだん大きくなると確率(30)，(32)は限りなく大きくなってしまう。本来確率というものは 1 をこえることはないはずなので，これは何かが間違っていることになる。この欠陥はひずみ波の方法が実は摂動論の第一次近似になっていて，P が小さいという条件下でだけ使える近似であることを忘れた結果出てきたものである。入射エネルギーが増すと計算された P が大きくなってくるが，そのときは $n\to v$ だけでなく v から n へ逆戻りする可能性が出てくるわけであるし，そもそもかなりの確率で v 状態が作られている以上 n 状態にある確率はそれに伴ってへっているはずである。これらのことを無視している(17)を引き続き用いてはいけないのである。エネルギーが十分高ければ，v から n に戻るだけでなく，もっと上の振動状態に移る確率も無視できなくなるであろう。

そこで，たとえばはじめに振動の基底状態 $n=0$ にあったとして，エネルギーが増すにつれて $v=1$ だけでなく $v=2,3,\cdots$ と数多くの状態を考慮に入れ，その範囲で連立方程式(15)をきちんと解かなければならなくなる。これは電子衝突のときの緊密結合のやり方(4-3)に相当するものである。考慮する振動状態の数をだんだんふやして $v\leq 10$ までにしたとき

$n=0$ から $v=1$ への遷移確率がどう変わっていくかを示す計算の一例を 9·3 図に掲げる。実はこれは(15)そのものではなく，相対運動を古典的に扱った計算の結果であるが，定性的にはもちろん定量的にもそのような半古典論の結果は量子力学の結果とそう大きくは違わないと考えられるのでここに示した。ここで扱っているのは二つの N_2 分子の衝突であるが，相手の N_2 は一つの質点のようにみなしているので 9·1 図と同じ型の問題になる。相互作用の中のパラメター α は $\alpha^{-1}=0.2\,\mathring{A}$ とえらばれている。$P_{0\to1}$ と書かれた太い曲線が 10 個の連立方程式を解いたときの $n=0\to v=1$ 励起確率を表わす。これに対して 3, 4, 6, 8 などと書かれた細い曲線は，それぞれ 3, 4, 6, 8 本の連立方程式を解いて得られた $P_{0\to1}$ であり，曲線 F はひずみ波近似に相当する摂動計算の結果である。これで見ると，低エネルギーでは摂動論の結果は最も正確な太い曲線ときわめてよく一致しており，曲線 3 よりもかえってよい結果を与えている。曲線 2 はここには示してないが，極大でも 10^{-4} 以下で，正確なものと著しくかけ離れた悪い近似になっている。しかし，曲線 F もエネルギーが高くなるとやがて 1 をこえる確率を与えてしまうという欠陥が現われてくる。これから先はかなり多くの方程式を連立させないと正しい答にならない。そして $P_{0\to1}$ は 0 と 1 の間のある振幅でふえたりへったりするが，それと同時に $P_{0\to2}$，$P_{0\to3}$ など高い振動準位の励起確率も大きくなったり小さくなったりする。

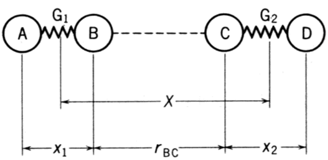


9·3 図　半古典論による振動励起確率
(Sharp and Rapp, 1965；本文中の説明参照)

van der Waals 力の効果　さて，以上においては分子間力を作用距離の短い斥力だけとしてきた。実際の分子の間にはこのほかに van der Waals 力などの長距離力が作用する。9-1 の議論からみると，これらの長距離力が振動の励起・脱励起に直接寄与することはあまりないかもしれないが，だからといってまったく無視してよいとはかぎらない。すなわち，van der Waals 力のように通常引力になっているものでは，二つの分子が接近して近距離力の作用範囲内にはいるまでの間に加速が起こることになる。このため，衝突エネルギーを若干増したと同様の効果を生じ，励起・脱励起の確率がふえることになる。

9-3　振動から振動へのエネルギー移行

一般論　こんどは二つの二原子分子同士の衝突で，両分子が同時に振動遷移を行なう確率を求めてみよう(Takayanagi, 1952 a)。再びすべての原子が一直線に並んでいる場合を考える(9-4図)。(8)に相当する Schrödinger 方程式は



9·4 図　二つの二原子分子の衝突

$$\left\{-\frac{\hbar^2}{2M}\frac{\partial^2}{\partial X^2}-\frac{\hbar^2}{2m_1}\frac{\partial^2}{\partial x_1{}^2}-\frac{\hbar^2}{2m_2}\frac{\partial^2}{\partial x_2{}^2}+v_1(x_1)+v_2(x_2)+V(r_{\mathrm{BC}})\right\}\Psi(x_1, x_2, X)=E\Psi(x_1, x_2, X) \quad (38)$$

となる。ここで $M=(m_{\mathrm{A}}+m_{\mathrm{B}})(m_{\mathrm{C}}+m_{\mathrm{D}})/(m_{\mathrm{A}}+m_{\mathrm{B}}+m_{\mathrm{C}}+m_{\mathrm{D}})$, m_1, m_2 はそれぞれ 9·4 図の分子 AB, CD の換算質量，その他は図に示したとおりの座標である。今回も相互作用は最近接原子 B と C の間でだけ働くとした。(11)に相当して，AB, CD の両分子の振動固有関数についての展開を行なう。

$$\Psi(x_1, x_2, X)=\sum_{v_1, v_2} f_{v_1v_2}(X)\varphi_{v_1}^{\mathrm{AB}}(x_1)\varphi_{v_2}^{\mathrm{CD}}(x_2) \quad (39)$$

v_1, v_2 は各分子の振動量子数，$\varphi_{v_1}^{\mathrm{AB}}$, $\varphi_{v_2}^{\mathrm{CD}}$ はそれぞれの振動固有関数である。この展開を(38)に代入することによって，(15)に相当する連立方程式

$$\left\{\frac{d^2}{dX^2}+k_{v_1'v_2'}^2\right\}f_{v_1'v_2'}(X)=\sum_{v_1v_2} U_{v_1'v_2', v_1v_2}(X)f_{v_1v_2}(X) \quad (40)$$

$$U_{v_1'v_2',v_1v_2}(X)=\frac{2M}{\hbar^2}\iint_{-\infty}^{\infty}\varphi_{v_1'}^{\mathrm{AB}}(x_1)\varphi_{v_2'}^{\mathrm{CD}}(x_2)V(r_{\mathrm{BC}})\varphi_{v_1}^{\mathrm{AB}}(x_1)\varphi_{v_2}^{\mathrm{CD}}(x_2)dx_1dx_2 \tag{41}$$

を得る。さらに(28)に相当して分子間相互作用を

$$V(r_{\mathrm{BC}})=C\exp(-\alpha r_{\mathrm{BC}})=C\exp\left\{-\alpha\left(X-\frac{m_{\mathrm{A}}}{m_{\mathrm{A}}+m_{\mathrm{B}}}x_1-\frac{m_{\mathrm{D}}}{m_{\mathrm{C}}+m_{\mathrm{D}}}x_2\right)\right\} \tag{42}$$

と仮定してひずみ波近似を適用すると，(30)を拡張した確率の式が得られる。

$$P(n_1n_2\to v_1v_2)=\frac{\pi^2}{4}|\Lambda_{v_1n_1}^{\mathrm{AB}}|^2|\Lambda_{v_2n_2}^{\mathrm{CD}}|^2\left\{\frac{q_{v_1v_2}^2-q_{n_1n_2}^2}{\cosh\pi q_{v_1v_2}-\cosh\pi q_{n_1n_2}}\right\}^2 \times\sinh\pi q_{v_1v_2}\cdot\sinh\pi q_{n_1n_2} \tag{43}$$

式中の量は前節の場合の拡張として容易に理解できるであろう。たとえば

$$q_{v_1v_2}=2k_{v_1v_2}/\alpha,\qquad k_{v_1v_2}^2=2M(E-E_{v_1}^{\mathrm{AB}}-E_{v_2}^{\mathrm{CD}})/\hbar^2$$

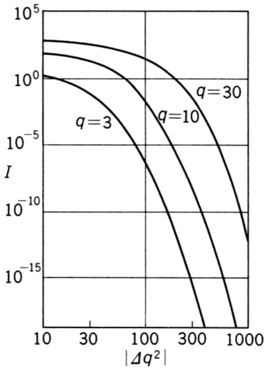
$$\Lambda_{v_1n_1}^{\mathrm{AB}}=\int_{-\infty}^{\infty}\varphi_{v_1}^{\mathrm{AB}}(x_1)\exp\left\{\frac{\alpha m_{\mathrm{A}}}{m_{\mathrm{A}}+m_{\mathrm{B}}}(x_1-x_{10})\right\}\varphi_{n_1}^{\mathrm{AB}}(x_1)dx_1 \tag{44}$$

などである($E_{v_1}^{\mathrm{AB}}$, $E_{v_2}^{\mathrm{CD}}$ は各分子の振動励起エネルギー，x_{10} は AB 分子の平衡核間距離)。

さて，公式(43)の中に現われた因子

$$I\equiv\left\{\frac{q_{v_1v_2}^2-q_{n_1n_2}^2}{\cosh\pi q_{v_1v_2}-\cosh\pi q_{n_1n_2}}\right\}^2\sinh\pi q_{v_1v_2}\sinh\pi q_{n_1n_2} \tag{45}$$

を $q_{v_1v_2}^2-q_{n_1n_2}^2\equiv\Delta q^2$ の関数としてみたグラフは 9・5 図のようになり，$|\Delta q^2|$ が増すにつれて急激に減少する。また(43)の中の因子 Λ は，$v=n$ では $\Lambda_{v,v}\simeq1$ であり，v と n の一方が 0，他方が 1 のときは(35)および 9・2 図に示したような値をとる。



9・5 図　(45)式で表わされる I 因子を $|\Delta q^2|$ の関数としてみたグラフ。q は $q_{v_1v_2}$, $q_{n_1n_2}$ のうちの小さい方。

例題 例として N_2, CO, NO などの間の衝突を考え，一方の分子が $n=1$ から $v=0$ へ脱励起し，相手の分子の振動状態は変わらないとすると，

$$\Delta q^2 \simeq 5\times10^2, \quad y_i \simeq 30$$

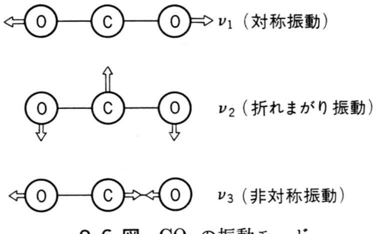
であり，また室温の気体中では $q_{n_1n_2} \lesssim 10$ の程度である。9·5 図からわかるようにこのときの I 因子はきわめて小さい。一方(43)の二つの $|\Lambda|^2$ のうちの一つは 1 の程度，一つは 10^{-2} の程度である。いまやっているのは 1 次元のモデルについての計算なのでそのまま実測値とくらべるわけにはいかないが，室温の N_2 での振動脱励起が 10^{10} 回の衝突で 1 回くらいの割合でしか起こらないという実験結果はおおよそ理解できるであろう。

振動モード間のエネルギー移行 つぎに

$$N_2(n_1=1)+CO(n_2=0) \rightarrow N_2(v_1=0)+CO(v_2=1) \qquad (46)$$

のような振動エネルギーの移行を考えてみよう。N_2 と CO の振動エネルギー量子は同じではないがきわめて近く，上式の反応でははじめに N_2 がもっていた振動エネルギーのうち 10% 弱が並進運動にいくだけである。したがって Δq^2 は 50 以下となり，I は著しく大きくなる。(41)で $|\Lambda|^2$ が二つとも 10^{-2} の程度になるので，そこで前にくらべて 10^{-2} 倍くらいの因子がつけ加わるが，I の増加は $|\Lambda|^2$ の因子での減少を大幅に補って余りがあり，全体として確率 P はきわめて大きな増加を示す。実際(46)や，N_2 と NO の間の同じような振動エネルギー移行はきわめて起こりやすいことが実験的にも示されている。

多原子分子では一つの分子にいくつもの振動のモードがある。それで，同種の多原子分子同士の衝突で一つの分子のある振動モードから，相手の分子の違った振動モードへとエネルギーが移行する可能性がある。例として炭酸ガスを考えてみよう。9·6 図に示すように，この分子には 3 種の振動モードが存在する。エネルギー準位の間隔は図に示した ν_1, ν_2, ν_3 の順にそれぞれほぼ 0.17 eV, 0.083 eV, 0.29 eV である。室温の気体の中では ν_3 のモードはほとんど励起されていないので，ν_1 と ν_2 に着目しよう。ν_1 振動はエネルギーが大きいので，その振動エネルギーを全部並進運動に与える



9·6 図 CO_2 の振動モード

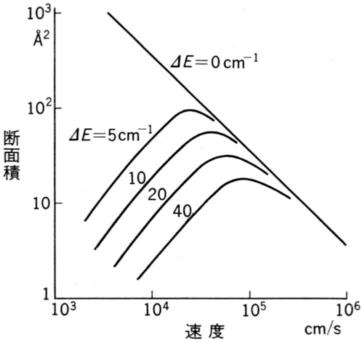
となると Δq^2 が大きくなり，そのような過程はきわめて起こりにくいことがわかる。これにくらべると ν_2 振動の方は Δq^2 が半分くらいになるので，並進運動との間のエネルギーのやりとりはずっと容易になる。もしこれら二つの振動の間になんらの直接的な結合がなく別個に並進運動とエネルギーのやりとりをすることになると，その確率が著しく異なることから，たとえば超音波の実験では十分離れた音の振動数領域で異常分散・異常吸収を起こすことになるはずである。ところが実験の結果は，二つの振動モードはほとんど一体となって同じ振動数領域で分散・吸収を起こす。これは

$$CO_2{}^*(\nu_1)+CO_2 \rightleftarrows CO_2+CO_2{}^*(2\nu_2) \qquad (47)$$

のようなエネルギー移行によって二つのモードが強く結合しているためと考えられる。ここで＊印は振動励起を表わし，括弧の中に励起されている振動モードを指示してある。$2\nu_2$ は ν_2 振動が量子数 2 の状態に励起されていることを示す。基底状態から 2 の状態に上がるので Λ 因子は $\Lambda_{1,0}$ よりさらに小さくなるが，しかし上式のようなエネルギー移行で並進運動へ与えるエネルギーがきわめてわずかですむことから I 因子で著しい得をして，全体の確率は大変大きなものとなる。これに反し，SO_2 などでは振動エネルギー準位の間隔が最小のモード（$\Delta E=0.064\,\mathrm{eV}$）とそのつぎの大きさのモード（$\Delta E=0.143\,\mathrm{eV}$）とで大きく違いすぎていて，(47)と類似のエネルギー移行をやってもその確率はそれほど大きくならず，超音波実験でも明瞭に二つの緩和時間が区別されている。

長距離力の作用　さて，振動モード間のエネルギー移行の結果並進運動のエネルギーの増減がごく小さくてすむ場合には，9-1 での考察により到達距離の長い相互作用でも非弾性衝突に寄与しうる。むしろその方が有利になる場合もあるだろう[ちょうど(1)式の量が 1 の程度になるということのほかに，統計的頻度の高い遠い衝突でもよいことから有効断面積が大きくなる]。たとえば，問題となる振動に伴って分子の電気双極子モーメントも振動する場合がある。この場合は衝突でなく赤外線の吸収・放出によっても振動の励起・脱励起が起こるので，この種の振動モードは**赤外活性**とよばれる。9･6 図に示した CO_2 分子の例でいえば，ν_2 と ν_3 とが赤外活性モードになっている。CO_2 は平衡核配置が対称的な直線形で双極子をもたないので，ν_2, ν_3 も平均値 0 を中心とした振動をする双極子モーメントを与えるものである。もし振動エネルギーのやりとりをする 2 分子の振動がいずれも赤外活性であるならば，電気双極子・双極子相互作用によって

エネルギーが移りうることになり，そのポテンシャルは分子間距離Rの大きいところでR^{-3}に比例してゆっくりと減少するものであることから，エネルギー移行の有効断面積もかなり大きくなりうる。9·7 図には このような相互作用［ここではCO_2のν_3振動同士の間のエネルギー移行を念頭において相互作用の行列要素を0.026 eV ×{R(Å 単位)}$^{-3}$ととっている］でのエネルギー移行断面積の計算値の例である。遠方の衝突がおもにきくとして相対運動は古典的な等速直進運動とし，摂動論第一次近似で遷移確率Pを出し，$P=1/2$となるような最も大きな衝突径数b_cより近い衝突ではPをすべて1/2として断面積σを出している。すなわち



9·7 図 エネルギー移行断面積のΔEへの依存性（Yardley,1969）

$$\sigma=\pi b_c{}^2\cdot(1/2)+\int_{b_c}^{\infty}P(b)2\pi b\,db \tag{48}$$

である。図で$\Delta E=0$としたのは

$$CO_2{}^*(\nu_3)+CO_2 \longrightarrow CO_2+CO_2{}^*(\nu_3) \tag{49}$$

に相当する。その他は，相手の振動が異種であるために並進運動へいくエネルギーΔEが0でないという場合で，簡単のため相互作用の行列要素は$\Delta E=0$の場合と同じとした仮想的なモデル計算である。ΔEがごく小さければ低エネルギーでの断面積はきわめて大きくなりうるが，ΔEが増すにつれて断面積が急速に小さくなっていくことがわかる。たとえばCO_2のν_3振動でいえばそのエネルギーが2349 cm^{-1}† もあるので，その大部分が相手の分子の振動に移るくらいにお互いの固有振動エネルギーが合致していないと大きな断面積にはならない。

赤外活性でない場合でも長距離力が重要な役割を果たす場合がある。たとえば

$$CO_2{}^*(\nu_3)+N_2 \longrightarrow CO_2+N_2(v=1) \tag{50}$$

† cm^{-1}は波数の単位であるが，分光学ではしばしばエネルギー単位と同じ目的で使われる。その場合1 cm^{-1}はおよそ1.24×10^{-4} eVに相当する。

では，わずか $\Delta E=18\,\mathrm{cm}^{-1}$ のエネルギーが並進運動にいくだけである。N_2 分子の振動は赤外活性ではないが，この分子は電気四極子モーメントをもっている。そこで，CO_2 の瞬間的な双極子モーメントと，N_2 の四極子モーメントの間の長距離相互作用によって，(50)のエネルギー移行が起こる。9·7 図の場合と同様に，$10^5\,\mathrm{cm/sec}$ くらいの速度では衝突エネルギーが低いほど移行が起こりやすい。ΔE がそれほど小さくない振動遷移(近距離相互作用によるもの)がこのへんのエネルギーでは通常エネルギーが増すほど確率もふえるのと対照的である。実際 N_2 と CO_2 の混合気体の温度を変えて分子間のエネルギー移行(50)の起こりやすさを調べると，1000 K 以上になるまでは温度を上げるにつれて確率はへり（ここでは長距離力がおもにきいている），もっと高い温度になると確率は極小を経て再び増加する(近距離力による)ことがわかっている。

9–4　三次元空間での衝突

9–2 と 9–3 に示した理論は主として一直線上の衝突に関するものであった。もちろん実験と定量的にくらべられる数値を出すには 3 次元空間での衝突問題を解かなければならない。電子計算機が普及していなかった 1950 年代においては，1 次元問題の解を利用して 3 次元問題での断面積を推定する近似計算法が考案され利用されたが(**波数修正法** modified-wave-number method; Takayanagi, 1952 b)，現在では計算機も発達し計算方法も進んで 3 次元問題が(少なくも簡単な系では)扱えるようになってきた。しかし多くの場合きわめて大がかりな連立微分方程式を解かなければならないので，その労力を軽くするための近似計算法も多くの人々によって研究されてきた。ここでは一般的な取扱いはやめて，しばしば用いられている **IOS** (Infinite-Order-Sudden) **近似**とよばれる方法を紹介するだけにしよう。

2 原子分子が単一の原子と衝突するときの回転励起について説明する。全系の重心が静止している座標系で考えると，系を表わすのに必要な座標は分子軸の向きを表わす単位ベクトル $\hat{\boldsymbol{R}}$ と，分子の重心から見た相手の原子の位置ベクトル $\boldsymbol{r}$ である。そこで系の波動関数 Ψ を分子回転の波動関数 $Y_{JM}(\hat{\boldsymbol{R}})$ で展開する。

$$\Psi(\boldsymbol{r},\hat{\boldsymbol{R}})=\sum_{JM}F_{JM}(\boldsymbol{r})\,Y_{JM}(\hat{\boldsymbol{R}}) \tag{51}$$

$$F_{JM}(\boldsymbol{r}) = \frac{1}{r}\sum_{lm} f_{JM}^{lm}(r)\, Y_{lm}(\hat{\boldsymbol{r}}) \tag{52}$$

この Ψ を系の波動方程式に代入すると，未知関数 f_{JM}^{lm} が満たすべき連立方程式としてつぎのような形のものが得られる。

$$\left[\frac{d^2}{dr^2}+k_J{}^2-\frac{l(l+1)}{r^2}\right] f_{JM}^{lm} = \frac{2\mu}{\hbar^2}\sum_{\substack{l'm'\\J'M'}} (JMlm|\,V\,|J'M'l'm')\, f_{J'M'}^{l'm'} \tag{53}$$

μ は衝突する分子と原子の系の換算質量，$(JMlm|\,V\,|J'M'l'm')$ は分子間力ポテンシャル V の行列要素である。相互作用の結果，相対運動の角運動量 $\boldsymbol{l}$ は分子回転の角運動量 $\boldsymbol{J}$ と結びついて衝突のとき保存量となる全角運動量を与える。それで衝突問題をまともに解くには，(51)，(52)の展開に用いた $Y_{JM}(\hat{\boldsymbol{R}})\,Y_{lm}(\hat{\boldsymbol{r}})$ のかわりに，これを変換した別の関数(全角運動量が確定した大きさと z 成分をもつことに対応)の系で展開し直すのが便利であるが，ここでは詳細は省略する。

いずれにせよここでの問題は，通常きわめて多くのチャネル(J, M, l, m)が互いに結びつき，大規模な連立方程式を解かなければならないということである。これを思いきって簡単化するために Takayanagi (1963) は，(53)において

$$\left.\begin{array}{l} J\text{ ごとに変わる } k_J{}^2 \text{ を一つの代表値 } K^2 \text{ でおきかえ，}\\ l\text{ ごとに変わる } l(l+1)/r^2 \text{ を一つの代表値 } L(L+1)/r^2 \text{ でおきかえる}\end{array}\right\} \tag{54}$$

という近似法が(電子計算機がそんなに威力を発揮すると思われなかった当時としては)適当ではないかと提案した。Tsien と Pack (1970, 1971) がこの方法をテストし有用であることを見出したあと，次第に整備されて次のように定式化された(Secrest, 1975)。すなわち，(53)の解は

$$f_{JM}^{lm}(r) = \iint Y_{lm}^*(\hat{\boldsymbol{r}})\, Y_{JM}^*(\hat{\boldsymbol{R}})\, f(r, \hat{\boldsymbol{r}}, \hat{\boldsymbol{R}})\, Y_{l_0m_0}(\hat{\boldsymbol{r}})\, Y_{J_0M_0}(\hat{\boldsymbol{R}})\, d\hat{\boldsymbol{r}}d\hat{\boldsymbol{R}} \tag{55}$$

で与えられる。角運動量の量子数に添字 0 をつけたのは初期値のつもりである。また被積分関数中の $f(r, \hat{\boldsymbol{r}}, \hat{\boldsymbol{R}})$ はつぎのような常微分方程式を解いて求められる。この際 $\hat{\boldsymbol{r}}, \hat{\boldsymbol{R}}$ は固定して r だけを変数とみる。

$$\left[\frac{d^2}{dr^2}+K^2-\frac{L(L+1)}{r^2}-\frac{2\mu}{\hbar^2}V(r, \hat{\boldsymbol{r}}, \hat{\boldsymbol{R}})\right] f(r, \hat{\boldsymbol{r}}, \hat{\boldsymbol{R}}) = 0 \tag{56}$$

$f(r, \hat{\boldsymbol{r}}, \hat{\boldsymbol{R}})$ としては遠方で漸近的に

$$f(r, \hat{\boldsymbol{r}}, \hat{\boldsymbol{R}}) \longrightarrow \frac{1}{K^{1/2}}\left[\exp\left\{-i\left(Kr-\frac{L\pi}{2}\right)\right\} - S(\hat{\boldsymbol{r}}, \hat{\boldsymbol{R}})\exp\left\{i\left(Kr-\frac{L\pi}{2}\right)\right\}\right] \tag{57}$$

となるような解を採用する。こうすると回転遷移に対するいわゆる散乱行列は

$$S(J_0M_0l_0m_0 \to JMlm)$$
$$= \iint Y_{JM}^{*}(\hat{\boldsymbol{R}})\, Y_{lm}^{*}(\hat{\boldsymbol{r}})\, S(\hat{\boldsymbol{r}}, \hat{\boldsymbol{R}})\, Y_{J_0M_0}(\hat{\boldsymbol{R}})\, Y_{l_0m_0}(\hat{\boldsymbol{r}})\, d\hat{\boldsymbol{R}} d\hat{\boldsymbol{r}} \tag{58}$$

によって計算される。これがIOS近似である。なお，実際に断面積を計算するにあたっては，$(JMlm)$表示でなく先に述べたように系の全角運動量を指定する表示に変換しておくほうがよい。

9-5　実験結果の解釈

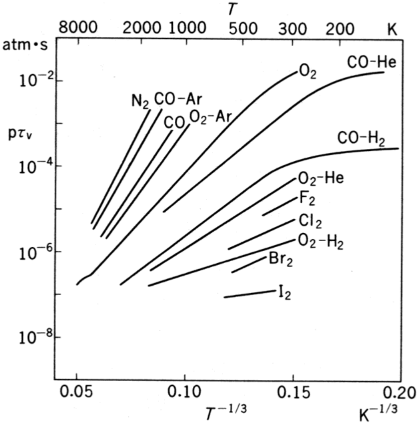
回転遷移　ここでは実験(超音波や衝撃波の)結果のいくつかを示し，定性的に解釈をすることで満足しよう。まず分子回転の励起・脱励起である。これについては理論的な扱い方を述べなかったが，定性的なことは **9-1** で述べたことですんでおり，定量的には分子間力ポテンシャルが分子の向きによってどのくらい変化するかにかかっている。H_2 以外の分子は室温の気体中でかなり多数の回転準位に散らばって分布しており，そのためさまざまの準位の間の励起・脱励起がたえず並存している。それで超音波や衝撃波の実験結果を分析しても，特定の二つの準位間の遷移確率を導きだすことはとうていできない。非平衡分布から平衡分布に近づくときも，(3)のようにただ一つの緩和時間が支配するとはかぎらない。実験から出るのは平衡状態に近づくのに要するおおよその時間 τ_r である。これは一つの分子が他の分子とつぎつぎに行なう衝突の間の平均時間 τ_c とくらべられる。$Z_r = \tau_r/\tau_c$ という量を作れば，平均において各分子が Z_r 回くらいの衝突をすれば回転準位が非平衡分布からほぼ平衡分布(Boltzmann 分布)になることになる。Z_r は回転の「**衝突数**」とよばれる。τ_r の定義がはっきりしないせいもあって分析の仕方で得られる Z_r の値もまちまちであるが，回転遷移の起こりやすさを示すだいたいの目安にはなるであろう。Z_r の例のいくつかを表9·1に示す。Z_r の値は分析の仕方で2倍くらいも変わってしまうことがまれでないといわれるから，この表の数字もそう正確ではないかもしれない

表 9·1　回転の「衝突数」Z_r

気体＼温度	162K	234K	340K
N_2	1.1	1.7	2.4
O_2	0.7	2.2	3.8
CO	1.1	1.3	1.3
CH_4	3.7	6.0	6.9

が，とにかくこれら分子ではほんの数回の衝突で平衡分布に近づくことがわかる。ただ CH_4 だけはやや大きな Z_r をもっているが，これは分子が球形に近くて分子間力が向きによってあまり変化しないことと，表の中の他の分子にくらべて回転準位の間隔が大きい† ことによると思われる。また，温度を上げると Z_r が増すことは，室温またはもっと低い温度のところで回転遷移が最も起こりやすいことを意味するが，これも ΔE が小さいことから 9-1 で予想されたところである。

振動遷移 こんどは振動励起の例をみることにしよう。純粋な二原子分子気体，または He, Ar, H_2 などの中にまぜ込んだ二原子分子についての振動の緩和時間 τ_v を温度 T の関数として示したのが 9·8 図である。一定温度の下で気体の圧力 p を増すと分子数密度がふえ，衝突頻度が増して τ_v は逆に減少する。このため実測値はしばしば $p\tau_v$ という積の形で報告される。ここでも $p\tau_v$ を $T^{-1/3}$ の関数として図示した。$T^{-1/3}$ を横軸にとったのは，こうすれば $\log(p\tau_v)$ がほぼ直線になって整理しやすいという事情によるものである。ここに示した例をみても，かなり広い温度範囲にわた



9·8 図 振動の緩和時間の温度依存性(Millikan and White, 1963; Miller and Millikan, 1970)。ハイフンで2種の分子をつないだのは混合気体である。

† CH_4 の C は重心の位置にあり，そのまわりの四つの H は軽いので慣性モーメントが著しく小さい。回転準位の間隔は慣性モーメントに逆比例してふえる。

って直線関係が見られ，その関数形はほぼ

$$p\tau_{\mathrm{v}}=\exp\{A(T^{-\frac{1}{3}}-0.015\mu^{\frac{1}{4}})-18.42\}\quad(\mathrm{atm\cdot s})\tag{59}$$

という経験式で表わされる(Millikan and White, 1963)。Aは気体ごとにきまる定数，μは衝突する2分子の換算質量を原子質量単位で表わしたものである。exp の中味に $T^{-1/3}$ が出る理由は，9-2 の1次元問題での確率(34)からも予想できる。すなわち確率は

$$\exp(-C/\sqrt{E})\tag{60}$$

の形をしており(Cは定数，Eは衝突前の相対運動のエネルギー，Eが$\varDelta E$より十分大きいとして衝突の前後における相対運動の速度変化を無視した)，3次元衝突での振動遷移断面積にもこのようなEへの依存性が現われるものと予想される。これに Maxwell 分布をかけて衝突速度について平均することによって反応速度定数が得られ，τ_{v}はその逆数に比例する。Maxwell 分布の指数関数部分は

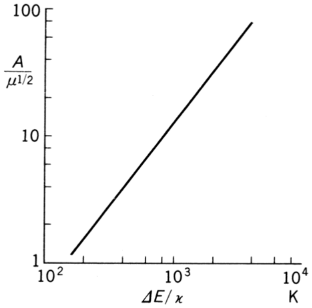
$$\exp(-E/\kappa T)\tag{61}$$

の形をしているから，速度での積分は(60)と(61)の積が極大になる速度のあたりからおもな寄与をもらうことになる。なんとなれば，指数関数以外の因子は速度の関数としてゆるやかに変化するのに対し，指数関数は速度がふえるかへるかによって(61)か(60)が急速に小さくなるので，この二つの指数関数の積の極大のあたりだけが積分の値をきめるからである。ところでこの二つの指数関数の積の極大は

$$\exp\left\{-\frac{3}{2}\left(\frac{2C^2}{\kappa T}\right)^{1/3}\right\}\tag{62}$$

であることから，τ_{v}は(62)の逆数，したがって $\exp(AT^{-1/3})$ の形の因子に比例することが期待できるのである。(60)を(34)と比較すると，Cという定数は $\sqrt{M}|\varDelta E|$ に比例するから，もしも上述の素朴な考察が定量的に正しいならば，Aという経験的な定数は$(\sqrt{\mu}|\varDelta E|)^{2/3}$に比例するはずである(前に述べたように$\mu$は換算質量$M$を原子質量単位で表わしたものである)。実際には$A$はむしろ$\sqrt{\mu}|\varDelta E|^{1.32}$に比例するようにみえる。9・9 図に示した直線がそれで，9・8 図の直線部分の傾きからきめた$A/\sqrt{\mu}$の値は，9・9 図の直線の上にほぼのることが見出されている。Millikan(ミリカン)と White(ホワイト)は

$$A=1.16\times10^{-3}\mu^{1/2}(\varDelta E/\kappa)^{4/3}\tag{63}$$



9·9 図　$A/\sqrt{\mu}$ と ΔE の間の経験的関係(Millikan and White, 1963)

という経験式を提案している。ここで $\Delta E/\kappa$ には温度単位の数値を代入するものとする。

低温領域での長距離力の作用　9·8 図に戻って低温領域を見ると，直線の傾きが変わって平になっていく傾向があることに気がつく。これは(34)を導くときには考慮しなかった van der Waals 力などの弱い引力の存在が，低エネルギー衝突では重要な影響をもつためであると考えられている。一つの分子の振動から他の分子の振動へとエネルギーが移行する場合において，とくに ΔE が小さくなるようなときには長距離力が重要になり，低温でむしろ遷移確率がふえることがあるということを前節で述べた。(50)の反応がその例であったが，同じ考えで説明される反応はほかにもある。たとえば

$$N_2O^*(\nu_3)+N_2 \rightleftarrows N_2O+N_2^*(v=1) \tag{64}$$

がそれで，300～1000 K の温度範囲では温度が下がるほどこのエネルギー移行が起こりやすいことが見出されている。ここで ν_3 は N_2O の基準振動の一つで，その振動準位間隔は N_2 分子の振動準位間隔とくらべて 107 cm^{-1} ほど小さいだけである。

演習問題 9.

1.　分子のある振動モードに関して，基底状態とその上 ΔE のエネルギーにある励起状態一つとだけを考えれば十分だという問題があるとしよう(2状態近似)。与えられた温度 T で，一つの分子が他の分子と衝突して基底状態から励起状態に上がる反応速度定数を $k(T)$ とするとき，この振動の緩和時間 τ を求めよ。ただし気体の体積，容器の温度 T は一定に保たれ，単位体積中の分子数は N 個とする。

2.　9·1 図で，原子AとBの質量の比 m_A/m_B が1より非常に大きい場合と，1より非常に小さい場合とで振動遷移確率の相違を考えよ。

10. 化学反応

気相中の化学反応は，結局のところ分子間の衝突における原子の組み替えとみることができる。本章では代表的な2種の反応素過程およびイオン・分子反応について簡単な考察を試みることにしよう。

10-1 置換反応

ここで考えようとするのは

$$A+BC \longrightarrow AB+C \tag{1}$$

の型の反応である。もう少しこみ入った組み替え反応としては

$$AB+CD \longrightarrow AC+BD \tag{2}$$

の型のものも考えられる。10·1 図に(1)型の反応の若干例についてその反応速度定数(1–6 参照)を掲げた。これからすぐわかるように

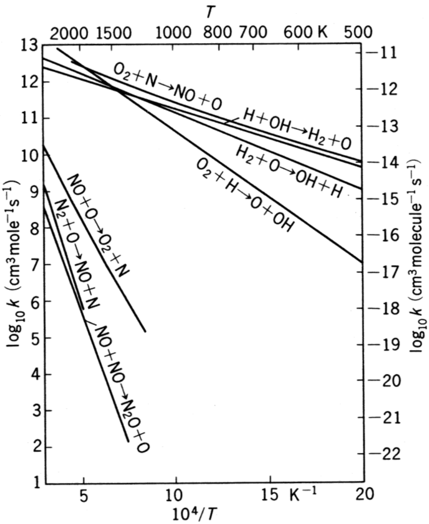
（i） 反応速度定数は反応によって極端に値が違いうるものである。

（ii） 一つの反応についてその速度定数は温度とともに急激に変わることが多い。

とくに温度変化に着目すると，絶対温度 T の逆数の減少指数関数で近似され，これに T とともにゆるやかに変化する因子を掛けてやることによって，たいていの測定値を再現できる。通常

$$k(T)=aT^n \exp\left(-\frac{E_a}{\kappa T}\right) \tag{3}$$

の形の経験式が用いられる。10·1 図に示した例では $n=0\sim1$ である。この指数関数的な変化は，演習問題 1．の 4．の結果とくらべてみると同じ



10・1 図 化学反応速度定数の例

形になっていることから，反応する二つの分子の相対運動のエネルギーがあるきまった値 E_a より大きいときにだけ反応が進行すると考えて説明できそうである。

素朴な反応理論 演習問題 1．の 4．の答は

$$n_A n_B k(T) = Z \cdot P \cdot \left(1+\frac{E_a}{\kappa T}\right) \exp\left(-\frac{E_a}{\kappa T}\right) \tag{4}$$

と書ける。ここで

$$Z = 2\frac{n_A n_B}{s_{AB}}(R_A+R_B)^2\left(\frac{2\pi\kappa T}{\mu}\right)^{1/2} \tag{5}$$

は同じく演習問題 1．の 3．で出した全衝突数である。s_{AB} という因子を今回入れたのは，A, B が同種の分子である可能性を考慮するためで，これはもし同種ならば $s_{AB}=2$，異種なら $s_{AB}=1$ となるような量である。これは 1 章の(33)の積分をして $k(T)$ や Z を求めるときに，A に対する B の相対速度が $\boldsymbol{v}$ の場合と $-\boldsymbol{v}$ の場合とは分子が異種なら区別されるが，同種なら区別されないという事情によるものである。上の式を出すときには二つの分子をともに球形としている。もちろん本当の分子は球形でないのが

ふつうだが，衝突頻度を計算するときの目安としてある半径をもった球で代表させているものである。ときとして，この二つの球が接触した瞬間の相対運動のエネルギーを，そのときの二つの球の中心を結ぶ線(中心線)方向の成分とそれに垂直な方向の成分に分け†，中心線方向の成分だけが反応に役だつと考えることがある。古典論の式2章の(6)からもわかるように，平均において分子間力を球対称としたときに，二つの分子がどこまで近づけるか，またどのくらいの時間近距離にとどまるかなどは，入射エネルギーEそのものではなくて

$$E-\frac{Eb^2}{r^2} \qquad (6)$$

できまるものである。もしrとして二つの代表球の半径の和 R_A+R_B をとるならば，(6)はまさに中心線方向の運動エネルギー $E_{\parallel}$ になっている。この意味でEより $E_{\parallel}$ の方が本質的に重要な量であるとして，$E_{\parallel}$ がある値 E_a 以上のときだけ反応が起こるとする方がよいとも思われる。このような仮定に立って反応速度定数を計算すると，(4)のかわりに

$$n_A n_B k(T)=Z\cdot P\cdot\exp(-E_a/\kappa T) \qquad (7)$$

となることが示される。

(4)または(7)の導出は最も素朴な化学反応の理論になっていて，昔「衝突理論」とよばれたものである。また E_a は**活性化エネルギー**(activation energy)とよばれる。分子の半径は気体の粘性・拡散その他の輸送現象の実験からきめられるので，Pと E_a とが推定できるなら $k(T)$ がわかることになる。E_a を理論的に求めるのは大変なことであるが，経験的には(1)の型の発熱反応に対して

$$E_a\simeq 0.055D(\mathrm{BC}) \qquad (8)$$

(2)の型に対して

$$E_a\simeq 0.28\{D(\mathrm{AB})+D(\mathrm{CD})\} \qquad (9)$$

の近似関係が知られているので，これを用いることができる(Hischfelder, 1941)。$D(\mathrm{AB})$ は分子 AB を A と B に分解するに要する解離エネルギーである。吸熱型の反応については，その逆反応が発熱型なので，まず逆反応の反応速度をきめておいてから，正逆両反応の速度定数の間の関係を用いて吸熱反応の速度が求められる。その関係というのは，1-7 で単純な励起について出した(42)を拡張したもので，(1)とその逆過程を例にとれば

† 相対速度ベクトルを分解してそれぞれの方向の運動エネルギーが求められる。

熱平衡状態で

$$n(\mathrm{A})n(\mathrm{BC})k(T)=n(\mathrm{AB})n(\mathrm{C})k'(T)$$

が成り立つということから導かれる。$n(\mathrm{A})$ 等はA等の分子数密度，k と k' は(1)とその逆反応の速度定数である。これから

$$\frac{k(T)}{k'(T)}=\frac{n(\mathrm{AB})n(\mathrm{C})}{n(\mathrm{A})n(\mathrm{BC})}\equiv K(T) \tag{10}$$

熱平衡状態における右辺の値は反応の**平衡定数**(equilibrium constant)とよばれ，統計力学の教えるところによりいわゆる**分配関数**から計算され，衝突現象の確率の知識を必要としない。

以上により，残る未知量は P だけとなった。ところが残念ながらこの P については簡単な経験法則が見つからない。P は1の程度のこともあるし，1よりずっと小さいこともある。1より小さいのは，分子が特定の向きで衝突しないと反応が起こらないためだと考えて，P のことを**立体因子**(steric factor)とよぶこともあるが，どうやってそれを計算すればよいかについてはなんら手がかりが得られていない。またときには P が1より大きくなる例も出てくるようで，これは相対運動のエネルギー(E または $E_{\parallel}$)が E_a 以下でも反応が起こりうることを意味する。この点については，分子の内部エネルギー(振動や回転のエネルギー)が十分にあれば，相対運動のエネルギーが若干少なくてもよいのだという解釈もある。

(8), (9)に戻って，活性化エネルギーの値が反応分子の解離エネルギーよりもずっと小さいということは，たとえば(1)でBとCが完全に分離されてからAとBとが結合するのではなく，BCが半ば離れた段階でAとBがすでにつながりはじめていることを意味している。このような中間段階があとで出てくる遷移状態である。

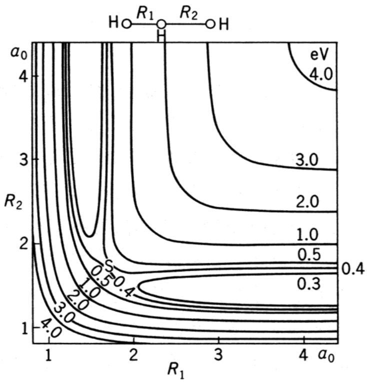
反応系のポテンシャル曲面——遷移状態の方法　衝突現象としての化学反応をさらに詳しく理解するためには，接近している分子の間にどのような力がはたらくかを知る必要がある。ここでは最も簡単な例として，比較的よく調べられている

$$\mathrm{H}+\mathrm{H}_2 \longrightarrow \mathrm{H}_2+\mathrm{H} \tag{11}$$

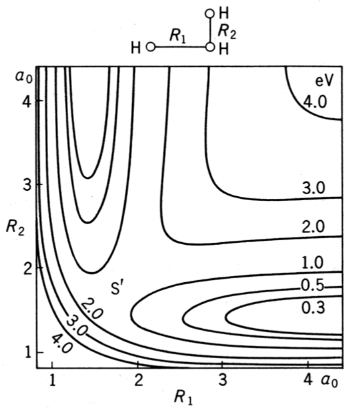
を例にえらんで分子間の作用をみることにしよう。

(11)は一見反応の前後の系がまったく区別のつかないもののようであるが，この反応によって**パラ水素**（分子の中の二つの水素原子核つまり陽子のスピンが逆平行で，分子の回転量子数が偶数であるような準位だけが許

される）と**オルソ水素**（陽子スピンが平行で，回転量子数は奇数だけ存在）との間の変換が可能になるという点で重要なものである。基底状態にある H と H_2 とが近づくときの全系のエネルギーを，三つの核の相対位置をいろいろに変えて計算すると，いわゆるポテンシャル・エネルギー曲面が得られる。3 原子系で核の相対位置をきめるには三つの量を指定しないといけないので，3 次元空間の各点でエネルギーがきまることになるが，とくに 3 原子が一直線上にある場合と，H が H_2 の軸に垂直な方向から H_2 の一つの H に向かって近づく場合とについて等エネルギー点を結んで得た図を 10·2, 10·3 図に示す。どちらの図においても左上と右下とにエネルギーの低いところが存在し，H と H_2 または H_2 と H が離れている場合に相当している。分子接近によってエネルギーが増加する。この図を地図の等高線とみなしたときの峠（図の S, S′ 点）によって二つの細長い谷間がへだてられているのである。一方の谷間から他方の谷間へ移動することが，とりもなおさず化学反応になる。衝突エネルギーがよほど大きくない限り，高い山の部分を通って相手の谷間にいくことは考えられないから，たいていの反応は峠の近くを通る道筋にそって進行するで



10·2 図 H_3 のポテンシャル曲面（直線配置の場合）（Porter and Karplus, 1964）



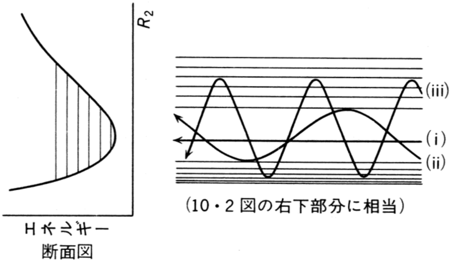
10·3 図 H_3 のポテンシャル曲面（直角三角形配置の場合）（Porter and Karplus, 1964）

あろう。10·2図と10·3図とでくらべると，10·2図の峠の方がずっと低いので，分子軸にそった方向からHが近づくときに最も反応が起こりやすそうであると考えてよいだろう。HとH_2の混合気体の中ではたえずさまざまの衝突が起こっているが，適当な向き，適当に大きなエネルギーで衝突したHとH_2とが10·2図のS点に相当するような配置に到達できる。そのようなものだけが反応を起こすのだと考えると，反応の頻度を調べるためには峠の付近に関所を設けてそこを通る系の数を調べればよいのではないかということに思いつく。

このような考えに立って，反応速度定数を計算する方法を考えたのが，Eyring(アイリング)の**遷移状態**† **の方法**(transition state method)である。HとH_2の混合気体の中では衝突中のHとH_2とでちょうどS点付近の状態にあるH_3を形成しているものがたくさんあるとする。その数を推定するのにHとH_2とが衝突してH_3になる過程と，逆にH_3がもとのHとH_2に戻る過程とがほぼつり合っていて，ばらばらの分子と中間体H_3の間に熱平衡の式が適用できるとする。こうすると力学的問題を解かずにH_3の数が推定できる。そこでこのH_3が峠をこえて相手の谷間に向かって進む速さ(峠を通るときの速さ)を計算することにより，反応速度が求められる。素朴な「衝突理論」のPのように手のつけられない量が含まれていないので，反応速度の絶対値が手がるに推定できるところから，この理論を**絶対反応速度論**とよぶことがある。しかし，反応系と中間体との間で平衡が成立しているというのは厳密には正しくないし，峠までやってきた系のすべてが反応するわけでもない(もときた方向へ逆戻りする場合もある)ので，やはりこの理論にも限界がある。なお，中間体という言葉を使ったが，系が峠をこえるのは多くの場合瞬間的なことであって，S点付近の配置が長時間保たれるわけではない。しかし近年レーザー技術の進歩等によって，反応の途中段階にある系についての実験研究がさかんになってきていることを付記しておく。

力学問題として反応を扱う方法　再び衝突問題に戻り，簡単のため3原子が一直線上に束縛された形で(11)の反応が進行する場合を考えよう。この場合は10·2図の上の1点で3原子の相対位置がきまるから，そのように系を代表する点が右下の谷から時間とともに移動してきて左上の谷間へ

† 峠付近にある系の状態。このような系を**活性錯合体**(activated complex)とよぶことがある。



10・4 図　反応前の分子の振動状態

はいる力学的問題を解けばよい。最もよく用いられるのは古典力学による解法である。すなわち，電子と違って原子は重いので，その運動は近似的に古典力学で扱えるとするのである。すると 10・2 図の上で代表点の軌跡が求められる。はじめ H_2 が振動していなければ代表点は谷の最も深いところをたどって峠に近づく。10・4 図で(i)と書いた道筋がそれである。もし分子が振動していれば，そのエネルギーや位相に応じて図の(ii)や(iii)などのようになるであろう。このようにして考えられるあらゆる初期条件に応じて代表点の軌道を求め，そのうちのどれだけが無事峠をこえて 10・2 図左上の谷にはいれるかを調べるというやり方で 1 回の衝突あたりの反応確率が求められる。この考えを拡張して，3 次元空間内の H と H_2 との衝突についても古典力学の方程式を解くことによって化学反応の有効断面積を求めることができる。信用できる答を出すには莫大な数の軌道(千本，一万本またはそれ以上)を調べ上げなければならないが，電子計算機の使用によってそれが可能となってきた。(11)の反応については，ポテンシャル曲面がかなり正確にわかってきたこともあって，実測された反応速度定数をよく説明できるような反応断面積が計算されている。

さて以上簡単に述べてきた扱い方でまだ見落とされていることがいくつかある。その一つは，量子力学的トンネル効果の存在によって，古典力学では峠をこえられないようなエネルギーでも，ある程度の確率で峠をつきぬけ反応が進行することがあるということで，とくに水素原子のような軽い原子の移動を含む反応でこの効果に注意する必要がある。また，エネルギー曲面としてここで考えてきたのは，最低状態の面だけであった。実は電子的励起状態に相当して無数のエネルギー曲面があり，もしもそれらの

中で最低面に近接するものがあれば，曲面間の非断熱的遷移も考えなければならなくなる。たとえば，原子同士の衝突における 7･2 図の例のように，二つのエネルギー曲面が交差することもありうる。

なお，(11)等比較的簡単な系に対して古典力学でなく量子力学によって反応確率を求めようとする研究が最近活発になってきている。このような計算では座標系の選び方によって計算の難易度がかなり変わる。三次元空間での反応に対して超球座標(hyperspherical coordinate)を用いることが少なくない。しかし，ここではこれらの問題に立入ることはやめる。

10-2　熱分解，3体再結合

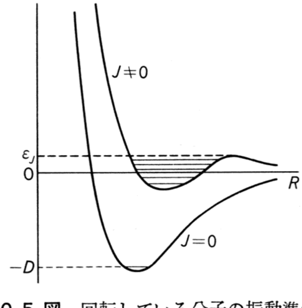
こんどは衝突による分子の分解

$$\mathrm{AB+M \longrightarrow A+B+M} \tag{12 a}$$

およびその逆過程

$$\mathrm{A+B+M \longrightarrow AB+M} \tag{12 b}$$

について考えよう。M は衝突相手の原子または分子である。(12 a)では AB を分解するエネルギーをもっぱら AB と M との相対運動から供給するので，通常高温の気体でだけ見られる現象である。もっとも，高温の気体では AB の内部自由度(振動や回転)がかなり励起されているので，分解のために供給すべきエネルギーは基底状態にある分子の解離エネルギー D よりは少なくてもよい。たとえば AB が二原子分子で，その回転の角運動量の量子数 J が 0 でないときには，振動に対する見かけ上のポテンシャルは 10･5 図に示すように小さな山をもつ。この山よりも内側で振動している分子は，基底状態から見て D 以上のエネルギーをもっている場合でもかなり長い時間こわれないで事実上安定な分子のように扱われる。そのようなエネルギー準位にある分子の数は近似的には Boltzmann 分布によって求められるであろう。さて与えられた J のもとでの振動準位に下から $v=0, 1, 2, \cdots$ と番号をつけ，そのエネルギー準位を E_{Jv} と書くこ



10･5 図　回転している分子の振動準位

とにし，また山の高さを ε_J とすれば

$$\varepsilon_J - E_{Jv}$$

が κT (Tは気体温度)の程度かそれ以下であるような準位にある分子ではつぎの衝突で分解するチャンスがかなり大きいであろうと思われる。

さて本書でいままで扱ってきた2体衝突の頻度は有効断面積とよばれる面積の次元をもつ量で代表されてきた。(12b)のような3体衝突の頻度は，また別の次元をもつ量で表わされることになるが，ここではその正確な理論を作ることはやめて，いままで使ってきた断面積の概念を利用して3体衝突のおおよその頻度を求めることにしよう。まず単位体積中で単位時間あたりの A, B 間衝突数は(5)で与えられ，以下これを Z_{AB} と書くことにする。A, B の1回の衝突は平均して τ_{AB} 程度の時間持続するものとし，その間に第三体 M が A, B の一方または両方と衝突すればそれが3体衝突であると考える。こうして単位時間・単位体積あたりの3体衝突の数は

$$n_A n_B n_M k = Z_{AB}\tau_{AB} n_M \{f_{AM}\eta_{AM} + f_{BM}\eta_{BM}\} \qquad (13)$$

$$(\eta_{AM} \equiv Z_{AM}/n_A n_M,\ \cdots\ 等)$$

のように推定される。fは一種の立体因子で1の程度の数と考えられる。A, B, M として酸素，窒素などの原子や分子を考えると，室温において相対速度は 10^4 cm/sec の程度，また原子分子の大きさは数Åであるから，衝突時間は $\tau \gtrsim 10^{-12}$ sec である。一方2体の衝突頻度定数は $\eta = 10^{-11} \sim 10^{-10}$ cm^3/molecule sec の程度となるから，3体衝突の定数 $k \simeq \eta^2\tau$ は $10^{-34} \sim 10^{-32}$ cm^6/molecule^2 sec となる。表10·1に示した実測値の例を見ると，反応速度定数はちょうどこの k の程度の量になっている。ということは，室温で3体衝突が起これば，ほとんど確実に再結合が起こっているということである。

表 10·1　3体衝突による再結合反応の速度定数

$N+N+N_2 \longrightarrow N_2+N_2$	$7.7\times10^{-31}T^{-0.75}$	$\dfrac{\text{cm}^6}{\text{molecule}^2\,\text{sec}}$
$O+O+O_2 \longrightarrow O_2+O_2$	$1.9\times10^{-32}T^{-0.33}$	
$N+O+NO \longrightarrow NO+NO$	$9.1\times10^{-26}T^{-1.5}$	
$O+O_2+O_2 \longrightarrow O_3+O_2$	$4.8\times10^{-29}T^{-2.0}$	
$H+H+H_2 \longrightarrow H_2+H_2$	$8\times10^{-30}T^{-1.0}$	

一方ヨウ素の再結合

$$I+I+I_2 \longrightarrow I_2+I_2 \qquad (14)$$

では，見かけ上の反応速度定数が3体衝突の頻度 k よりもはるかに大きい。

これは，反応が3体衝突によってではなくて，まず

$$I+I_2 \rightleftarrows I_3^*$$

で割合に寿命の長い準安定複合体 I_3^* ができ，それが

$$\left.\begin{aligned} I_3^*+I_2 &\rightleftarrows I_3+I_2 \\ I_3+I &\rightleftarrows I_2+I_2 \end{aligned}\right\}$$

または

$$I_3^*+I \rightleftarrows I_2+I_2$$

によって見かけ上(14)が進行するためであると解釈されている。

(12 a)や(12 b)では(1)や(2)のようにほぼ形のきまった活性錯合体を経て反応が進むわけではないので，遷移状態の方法のように配位空間† の特定の場所に関所を設けてそこを通る系の数を監視するという方法で反応速度定数を求めることはできない。配位空間の中で反応前の系を表わす領域と反応後の系を表わす領域の間に境界面を設定し，その面上いたるところで系の通過を監視しなければならない。変分法によってこの面を通る代表点の流れ(したがって反応速度)の上限を求めようとする試みがあるが，ここでは省略する。(Wigner, 1939；Keck, 1958, 1960)

10-3　反応生成物の振動状態

Blais(ブレイス)と Bunker(バンカー)(1962～4)は

$$CH_3I+K \longrightarrow CH_3+KI \tag{15}$$

などの反応を取り上げ，H+H_2 の場合の 10·2, 10·3 図に相当するポテンシャル面をそれぞれの反応系に対して近似的に仮定し，古典力学による系の運動を調べている。(15)では，CH_3 を一つの原子のようにみなすことで三体問題として扱っている。K の入射方向を基準として生じた CH_3 のとびだす方向を調べてみると，CH_3 が前方に，KI は後方に出る傾向が強い。また反応熱のかなりの部分が生成分子 KI の内部エネルギー，とくに振動へいくことが認められた。同様に Raff(ラフ, 1966)は

$$K+C_2H_5I \longrightarrow KI+C_2H_5 \tag{16}$$

で 1060 本の 3 次元空間軌道を古典力学で計算した。ただし C_2H_5 は質量数が 14 と 15 の二つの炭素原子のようにみなしている。入射速度 6.26×10^4 cm/sec で，生成物の角分布が狭い角度範囲に集中していること，反応

† configuration space. N 原子系なら，その系内のすべての原子の位置を指定するのに $3N$ 個の座標を必要とする。そのような $3N$ 次元の座標空間をいう。

熱の 90% が生成物の内部エネルギーにいくこと，全反応断面積が 16 Å² であることなどを見出している。このような計算はほかにもたくさん行なわれていて，しばしば生成物が高い振動状態にあるという結論が得られている。

このような結論は分子線その他の方法を用い，多くの実験的手段によっても確かめられている。たとえば

$$H+Cl_2 \longrightarrow HCl^*+Cl \qquad (17)$$

で生じた HCl^* はしばしば高い振動励起状態にあり，振動状態 $v=1, 2, 3, 4, 5$ が作られる相対確率は 16：11：5.1：1.0：0.13 であると報告されており(Charters and Polanyi, 1962)，余分のエネルギーのおよそ半分が振動へいくといわれる。このほかにも

$$H+O_3 \longrightarrow OH^*+O_2$$

$$O+O_3 \longrightarrow O_2{}^*+O_2$$

$$K+HBr \longrightarrow KBr^*+H$$

....

等が調べられている。

反応生成物の内部状態については J. C. Polanyi(ポラーニ)による理論的考察(1959～1965)がある。彼はいろいろな型のポテンシャル曲面についての生成物の振動状態を考えているが，まず素過程

$$A+BC \longrightarrow AB+C \qquad (1)$$

を四つの段階に区分する。

(i) AがBCに近づく段階(A･BC)。場合によっては，ある程度の斥力に抗して進まなければならない。

(ii) BC間の距離が少しのびて結合力が弱まり，同時にAとBの間に若干の結合力が生じた段階(A−B−C)。活性錯合体に相当する。

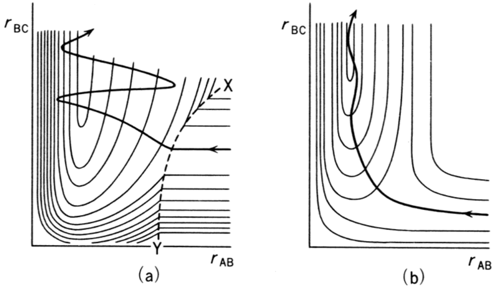
(iii) ABがさらに近づき，その結合力も強くなる段階(AB･C)。

(iv) Cが斥力によりABから離れる段階(AB+C)。

発熱反応のうち主として(iii)でエネルギーを放出するものを吸引型，(iv)で放出するものを反発型とよぶ。(iii)と(iv)とが明瞭に区別できない混合型もありうる。吸引型の代表的な例は

$$Cl+Na_2 \longrightarrow NaCl+Na \qquad (18)$$

のようなアルカリ金属とハロゲンの間の反応である。この場合，比較的遠くにいるうちに $Cl \cdot Na_2$ よりも $Cl^- \cdot Na^+Na$ の方がエネルギーが下になり



10・6 図　反応 A+BC ⟶ AB+C の二つの型。(a)では XY の右側は浅い谷で BC が結合している領域，左側は深い谷で AB がイオン性の結合をしている領域。(a)(b)いずれも太い線が反応経路の例を表わす。

(一種のポテンシャル曲面の交差が起こる)電子がとび移ってイオン構造となり，さらに接近するときに正負の電荷のために加速される。一直線上での衝突を例にとると，代表点はポテンシャル面上を10・6 図(a)のように進み，生成物は高い振動状態に落ち着く確率が大きい。これに反して 10・6 図(b)のような反発型の例では，高い振動状態がいつも作られるとはかぎらない。

3 体再結合反応(12 b)においても，生じた分子 AB は一般に内部エネルギーをもつであろう。この場合は余分のエネルギーを第三体 M の内部エネルギーにも与えることがある。たとえば

$$O(^3P)+O(^3P)+O(^3P) \longrightarrow O_2+O(^1S) \qquad (19)$$

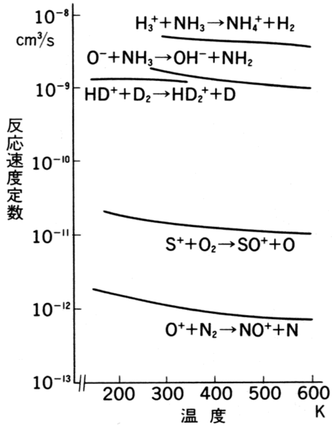
は，夜の上層大気から発する緑色のスペクトル線

$$O(^1S) \longrightarrow O(^1D)+\text{光}(5577\,\text{Å}) \qquad (20)$$

の重要な源として知られている。

10-4　イオン・分子反応

10・1 図で多くの化学反応の速度が温度減少と共に急激に減少することを見た。ところが低温におけるイオンと中性分子の間の反応では，10・7 図でわかるように，温度降下にともなって反応速度は減少せず，ほぼ一定または増加の傾向を示す。このため星間分子雲のように温度が極めて低い



10・7 図 イオン・分子反応速度の例

気体の中(10～100K)では，化学反応は主として少量存在するイオンと中性分子の間で進行し，気体の化学組成を決める上で重要な役割を果たしている。

イオン・分子反応のこのような特徴は分極力によるものである。低速電子衝突における分極力の効果については**6-2**節で述べた。イオンと中性原子・分子の衝突でも同様で，イオンが作り出す電場によってこれに近づいてくる中性粒子に電気双極子が誘起され，それとイオンの電荷との間に引力を生ずる。これが分極力である。イオンの電荷を Ze とすると，分極力ポテンシャルは遠方で漸近的に

$$-\frac{\alpha Z^2 e^2}{2r^4} \tag{21}$$

となる。このような引力が働くときの古典的衝突については**2**章の演習問題**2**で扱っている。それによると，衝突径数 b が臨界値 b_c より大きいか小さいかで衝突の様子が全く変わる。b_c は

$$b_c = \left(\frac{2\alpha Z^2 e^2}{E}\right)^{1/4} \tag{22}$$

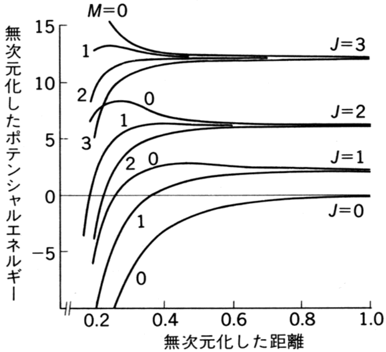
で与えられる。E は衝突の相対運動エネルギーである。低エネルギー衝突では E が小さいから b_c は大きくなる。$b > b_c$ は遠方をすれ違う衝突で化学反応の可能性はまずない。一方 $b < b_c$ では分極力によってイオンと

中性標的とは互にふれ合う距離にまで接近する。従って πb_c^2 をイオンと標的の命中断面積(hitting cross section)とよんでもよいであろう。命中したら必ず化学反応が起こるとは限らないが，発熱反応が可能なときは何かの事情で反応が妨げられていない限りその反応がかなり大きい確率で進行することが予想される。したがって命中断面積

$$\pi b_c^2 = \pi\left(\frac{2\alpha Z^2 e^2}{E}\right)^{1/2} \quad (\equiv \sigma_L) \tag{23}$$

は反応断面積の近似値(少なくとも上限)を与える。この結果は Langevin (ランジュバン，1905)が導いたもので **Langevin の断面積**とよばれる。反応速度はこの式 σ_L に衝突の相対速度をかけ，Maxwell 分布で平均して得られるが，実は上式に速度をかけると定数になってしまうから，反応速度は温度によらないことになる。10·7 図でイオン・分子反応の反応速度定数が温度によって余り変化していないことは，Langevin の理論とよく合っている。イオンや分子が余り重くなければ，反応速度定数は $10^{-9}\,\mathrm{cm^3/s}$ 程度になる。

ところで，室温以下の気体中でのイオン・分子反応を実験的に調べてみると，σ_L よりも大きな速度定数になっていることがある。低温での上限と思われている理論値を超えているのは不思議なことである。どのような系でそれが見られるかを調べてみると，いずれもイオンと極性分子との反応であった。ということは，電気的永久双極子をもつ分子ではその双極子モーメントが何か衝突頻度に重要な影響を与えていることを意味する。この問題に関しては 1960 年代 70 年代にいくつもの理論研究があったが，歴史的な話は省略して，ここでは PRS 理論とよぶものを紹介する(Takayanagi, 1978； Sakimoto, 1980； Sakimoto and Takayanagi, 1980)。PRS は Perturbed Rotational State の略で，言ってみれば「ゆがめられた回転状態」を用いる衝突理論である。名称の類似性から想像されるように 7-2 で説明した PSS 法と同様の考え方によっている。すなわち，低温なので相対運動は極めて緩慢であるから，まずイオンと分子の重心との間の距離 r を固定して，イオンの作る電場の中での分子回転の固有値問題を解く。直線形分子の場合(イオンは点電荷とみる)，この系のポテンシャル・エネルギー曲線は 10·8 図のようになる。縦軸はエネルギーを分子の回転定数 B で割って無次元化したポテンシャル(B は分子の自由回転エネルギーが $J(J+1)B$, $J=0, 1, 2, \cdots$ となるような定数)，横軸は



10•8 図 PRS 理論によるイオンと直線形極性分子の間の有効ポテンシャル曲線(縦軸・横軸の目盛および J, M の意味については本文参照)

距離 r を $(DZe/B)^{\frac{1}{2}}$ で割って無次元化したものである。ただし D は分子の双極子モーメント，Ze はイオンの電荷である。点電荷と直線形分子の組合せなら B, Ze, D の値のいかんによらずに共通したポテンシャル曲線が使える。このことから予想されるように，命中断面積や回転励起断面積についても簡単なスケーリング則が成り立つが，ここでは省略する。なお，10•8 図の曲線はそれぞれ (J, M) という一対の数で指定されているが，これらは $r\to\infty$ の極限で分子が自由回転するときの回転量子数である。ただし，ベクトル $\boldsymbol{r}$ 方向に量子化軸を選んである。

低温気体では分子は低い回転状態にある。とりわけ星間分子雲では大多数の極性分子は $J=0$ か $J=1$ の回転状態にある。このとき $J=M=0$ や $J=M=1$ での相互作用は図で見るとおり引力になっており，これが通常の分極力に加算される。その結果，命中断面積も σ_L より大きくなるのである。計算によれば 10K くらいの低温では Langevin の値の 10 倍以上の反応速度定数になることも珍しくない。

付　　録

A. 原子分子の定常状態

A-1 水素様原子

電荷 Ze, 質量 M の原子核のまわりに一つの電子(電荷 $-e$, 質量 m_e)がまわっているような原子の定常状態を考える。H, He^+, Li^{++}, Be^{+++} などがこれに相当する。この場合 2 章の(48)で

$$V(r)=-Ze^2/r \tag{1}$$

としたものを扱えばよい。角運動量を表わす量子数 l の値のそれぞれについて，2 章の(50)のような形で原点から出発して(48)を解けばよい。水素様原子では，この解は解析的に求められるが，その出し方はたいていの量子力学や物理数学の教科書に出ていることなので，ここではくり返さないことにする。結果的には 2 章の(53)を満足するような無数の E の値が l のおのおのの値に対して得られるのでこれら許されるエネルギー値は $E_{n,l}$ のように二つの添字 n, l で整理することができる。番号 n のつけ方としては，与えられた l に対する(53)の根［方程式(48)の固有値といってもよい］を低い方から順に

$$n=l+1,\ l+2,\ l+3,\ \cdots \tag{2}$$

と番号づける習慣になっている。したがっていつも

$$n>l \tag{3}$$

である。このようにすると水素様原子のエネルギー $E_{n,l}$ が，実は l によらず n だけできまってくれるという利点が生じる。たとえば $l=1$ に対する最低エネルギー固有値は，$l=0$ に対する下から 2 番目の固有値と一致し，いずれも $n=2$ とよばれる。エネルギーの値は一般式

$$E_n=-\frac{Z^2\mu e^4}{2n^2\hbar^2}=-\frac{2\pi^2 m_e e^4 Z^2}{n^2h^2\left(1+\frac{m_e}{M}\right)}$$
$$=-\frac{13.6Z^2}{n^2\left(1+\frac{m_e}{M}\right)}\ \mathrm{eV} \qquad (4)$$

で与えられる。

n, l が指定されたときの動径関数 $R_{nl}(r)$ [$=u_{nl}(r)/r$] はつぎの公式で与えられる。

$$R_{nl}(r)=-\left[\left(\frac{2Z}{na}\right)\frac{(n-l-1)!}{2n\{(n+l)!\}^3}\right]^{1/2}e^{-\frac{\rho}{2}}\rho^l L_{n+l}^{2l+1}(\rho) \qquad (5)$$

ここに

$$\rho=\frac{2Z}{na}r, \quad a=\frac{\hbar^2}{\mu e^2}=a_0\left(1+\frac{m_e}{M}\right) \qquad (6)$$

で $a_0=\hbar^2/m_e e^2=0.5292\,\text{Å}$ はいわゆる Bohr 半径である。(5)中の $L_{n+l}^{2l+1}(\rho)$ は $n-l-1$ 次の多項式で Laguerre(ラゲール)の陪多項式とよばれ，$\rho=0$ と $\rho=\infty$ の間で $n-l-1$ 回 0 となる。(2)からわかるように，$r=0$, ∞ の間での $R_{nl}(r)$ の 0 点(節)は l を固定し n を変えたときエネルギーの低い方から順に 0, 1, 2, ··· 個である。節の数がふえるとエネルギーが増すことは，節の数とともに波動関数の変動がはげしくなり，動径方向の運動エネルギー [2 章の(48)の左辺第一項の 2 階微分の項で表わされる] がふえることから理解されるであろう。一方 $R_{nl}(r)$ は遠方で指数関数的に減少するが，(6)の ρ と r の関係からわかるように n が大きいほどまた Z が小さいほど遠方まで広がっている。これは Bohr の原子模型で n が大きい状態ほど大きな半径の円軌道に対応していたこととよく合致している。

同じ l に対し n の異なる二つの $R_{nl}(r)$ はつぎの式の意味において直交する。

$$\int_0^\infty R_{nl}(r)R_{n'l}(r)r^2\,dr=0$$

一方(5)の平方は 1 に規格化されている。

$$\int_0^\infty \{R_{nl}(r)\}^2 r^2\,dr=1$$

したがって，$R_{nl}(r)$ に角部分の関数 2 章の(41)を掛けて得られる全波動関数はつぎの性質をもつ。

$$\psi_{nlm}(r,\theta,\varphi)=R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta,\varphi)$$
$$\iiint \psi_{nlm}^*(r,\theta,\varphi)\psi_{n'l'm'}(r,\theta,\varphi)r^2\sin\theta\,d\theta\,d\varphi\,dr=\delta_{nn'}\delta_{ll'}\delta_{mm'} \qquad (7)$$

なお n, l, m はそれぞれ**主量子数**，**方位量子数**，**磁気量子数**とよばれる。また $l=0$, 1, 2, 3, … の状態を記号で s, p, d, f, … と書くことがある。たとえば $n=1$, $l=0$ のことを 1s, $n=3$, $l=2$ のことを 3d などと書く。

参考までに $n\leq 3$ の波動関数の具体的な形を動径部分と角部分に分けて示す。

$$R_{1s}(r)=2\left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2}e^{-\rho/2}$$

$$R_{2s}(r)=\frac{1}{2\sqrt{2}}\left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2}(2-\rho)e^{-\rho/2}$$

$$R_{2p}(r)=\frac{1}{2\sqrt{6}}\left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2}\rho e^{-\rho/2}$$

$$R_{3s}(r)=\frac{1}{9\sqrt{3}}\left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2}(6-6\rho+\rho^2)e^{-\rho/2}$$

$$R_{3p}(r)=\frac{1}{9\sqrt{6}}\left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2}(4-\rho)\rho e^{-\rho/2}$$

$$R_{3d}(r)=\frac{1}{9\sqrt{30}}\left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2}\rho^2 e^{-\rho/2}$$

$$Y_{00}(\theta,\varphi)=\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

$$Y_{10}(\theta,\varphi)=\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta,\quad Y_{1\pm1}(\theta,\varphi)=\mp\frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{2\pi}}\sin\theta e^{\pm i\varphi}$$

$$Y_{20}(\theta,\varphi)=\sqrt{\frac{5}{4\pi}}\cdot\frac{1}{2}(3\cos^2\theta-1)$$

$$Y_{2\pm1}(\theta,\varphi)=\mp\frac{1}{2}\sqrt{\frac{15}{2\pi}}\cdot\sin\theta\cos\theta e^{\pm i\varphi},$$

$$Y_{2\pm2}(\theta,\varphi)=\frac{1}{4}\sqrt{\frac{15}{2\pi}}\sin^2\theta e^{\pm 2i\varphi}$$

A-2 多電子原子

前節で要約したように，水素様原子では多数の許された状態があり，電子がそのうちのどの状態にあるかによって原子のエネルギーがきまる。このような1電子の状態を表わす波動関数を**軌道関数**または略して単に軌道ということがあるが†，もちろん古典力学のような曲線軌道のことではな

† あとで出てくる**分子軌道**と区別して**原子軌道**(atomic orbital, 略して AO)とよぶことがある。

い。さて多電子原子でもこのように許される軌道がたくさんあって，そこに電子がいくつかずつはいりこんでいると考えることが多い。実はこれは厳密には正しくない。ある瞬間に一つの電子が感ずる力は，原子核(重いので原点に静止していると思ってよい)からの引力のほかに，自分以外の電子からの斥力がある。ところがこれらの電子の配置は球対称でないから，一電子の受ける各瞬間の力は中心力ではない。したがってその角運動量も一定でなくなり，角運動量の大きさを表わす量子数 l [2 章の(46)参照] を指定した A-1 で見たような軌道関数はもはや一つの電子の運動を忠実に表わすものではない。

Hartree の扱い方　このような難点があるにもかかわらず，各電子がそれぞれ指定された角運動量をもちきまった軌道にはいっているという考え方は，おおまかなところでは原子の性質をかなりよく表わしているので，近似的であることを承知の上でよく利用される。その場合の話の進め方としては，まず電子がきわめて速く走りまわっていることに注目し，一つの着目している電子以外の諸電子がたえず位置をかえており，それを平均した電荷分布の作る力の場を考えればかなりよい近似であると予測する。さらにその電荷分布が球対称でないときは，向きで平均して球対称としてしまっても大きな間違いはないと考える。こうすれば各電子は中心力場の中で運動していることになり，その軌道関数は

$$R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta,\varphi) \tag{8}$$

の形になる。ただし $R_{nl}(r)$ の形は A-1 で示したものとは違う。それは，自分より内側をまわる電子が核からの引力を一部さえぎるためで，そのさえぎりの程度は電子が核に近づけばへり，離れると増す。そこで $R_{nl}(r)$ をきめるには，核と他の電子の作る平均ポテンシャルを $V(r)$ として，2 章の(48)を数値的に解く必要がある。水素様と同じく，与えられた l に対して $r=0$ と $r=\infty$ の間で $n-l-1$ 個の零点をもつように主量子数 n をきめる。さて一つの電子の軌道関数がきまると，その絶対値の平方がその電子の存在確率を与えるから，それに電子の電荷 $(-e)$ を掛けて電荷分布，それからさらにそれが作りだす平均の静電場が求められる。それは他の電子のうける力の一部分になるものである。たとえば，いまここに 1, 2, 3 という 3 個の電子をもつ原子があるとすると，核と電子 1, 2 が作る平均場の中の運動として 3 の軌道関数がきまり，核と 1, 3 の作る平均場の中の運動として 2 の軌道関数がきまり，同時に核と 2, 3 の作る平均場の中

の運動の許された解の一つとして1の軌道関数が与えられていなければならない。つまりお互いにつじつまの合った軌道関数になっていることが要求される。そこで Hartree(ハートリー)はつぎのような式を解いて原子の波動関数Ψを求めることを提案した。

$$\Psi(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \boldsymbol{r}_3)=\phi_1(\boldsymbol{r}_1)\phi_2(\boldsymbol{r}_2)\phi_3(\boldsymbol{r}_3) \tag{9}$$

$$\left\{-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_i{}^2+V_i(r_i)-E_i\right\}\phi_i(\boldsymbol{r}_i)=0 \tag{10}$$

$$V_i(r_i)=-\frac{Ze^2}{r_i}+\sum_{j(\neq i)}\int\frac{e^2}{|\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j|}|\phi_j(\boldsymbol{r}_j)|^2d\boldsymbol{r}_j \tag{11}$$

(11)の右辺第一項は核からの引力ポテンシャル，第二項は自分以外の電子から受ける斥力のポテンシャルを平均したもので，もしこれが球対称でないときは向きで平均して球対称(つまり r_i だけの関数)にしておくものとする。V_i は i 番目の電子の感ずる平均場で Hartree の場ともよばれる。その V_i を用いて(10)を解き ϕ_i がきまる。そのときの固有値 E_i は軌道エネルギーとよばれるもので，他の電子の運動を少しもかえずに(本当はそういうことは不可能なので，仮想上のこと)この電子一つを原子から取り去るのに要するエネルギーが $-E_i$ であるという意味をもつ。E_i は i 軌道にある電子の運動エネルギー，それと核との間の引力ポテンシャル，および他の電子との間の斥力ポテンシャルを合計したエネルギーを表わしているので，3電子のエネルギーの和 $E_1+E_2+E_3$ を作るとこれは原子の全エネルギーにはならない。電子同士の斥力が2回ずつ含まれているからである。したがって

$$\text{原子の全エネルギー}=E_1+E_2+E_3-\sum_{i<j}\iint\frac{e^2}{|\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j|}|\phi_i(\boldsymbol{r}_i)|^2\cdot|\phi_j(\boldsymbol{r}_j)|^2d\boldsymbol{r}_i\,d\boldsymbol{r}_j \tag{12}$$

さて(9)の各軌道関数 ϕ_i はそれぞれ(8)の形になっているが，ここで nlm の値のとり方に **Pauli の排他原理**からくる制約があることに注意しておこう。電子は軌道運動とは別に，**スピン**とよばれる固有の内部自由度をもっている。これは自転に相当するもので，その角運動量の大きさはどの電子でも等しく $\left[\text{角運動量の平方の値が}\ \frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right)\hbar^2\right]$，その向きに関してはただ二つの独立な状態をもっている。したがって，電子の状態を正確に指定するには軌道関数だけではなく，スピン状態も指定しなければならない。Pauli の原理は，指定された軌道関数とスピン状態に対しては電子

を一つしかあてはめることができないというものである。すなわち，二つの電子が同時に同じ状態にはなれない。スピンに関しては独立な状態が二つなので，一つの軌道関数にはスピン状態の異なる二つの電子まではいることを許される。したがって(9)の三つの ψ_i のうち，二つまでは同じ関数形であってよいが，三つめはそれらと必ず独立になっていなければならない。

1 電子のスピン関数　なお，スピン自由度と軌道運動の間の相互作用は相対性理論を考慮した量子力学で出てくるが，軽い原子ではあまり強くないので，しばしば無視される。そうすれば，軌道がどのようになってもスピンは一定の状態をもち続けることになり，スピンを含めた一電子の波動関数も，単に軌道関数とスピン関数の積で与えられる。

$$\varphi(x, y, z, \sigma)=\psi(x, y, z)\chi(\sigma) \tag{13}$$

空間座標 x, y, z が連続的に無限に多くの値をとりうるのに反し，スピン座標 σ は二つの独立な値しかとれない。通常，個々の問題に応じて便利な方向に z 軸をえらび，スピン角運動量の z 成分の値($\hbar$ を単位として $+1/2$, $-1/2$ だけが許される)を座標にえらぶ。二つの独立なスピン関数としては，スピンがそれぞれ $+z$, $-z$ という確定した方向をもつような状態を表わすものを用いる。これらを習慣的に $\alpha(\sigma)$, $\beta(\sigma)$ と書く。一般の場合のスピン関数 $\chi(\sigma)$ は，この二つの関数の 1 次結合で与えられる。スピン角運動量の z 成分を $\hbar$ の単位で測ったものを表わす演算子を s_z とすると，定義によって

$$\begin{aligned} s_z\alpha(\sigma)&=\frac{1}{2}\alpha(\sigma) \\ s_z\beta(\sigma)&=-\frac{1}{2}\beta(\sigma) \end{aligned} \tag{14}$$

である。また，$\alpha(-1/2)=\beta(1/2)=0$ であるから，$\alpha(1/2)=\beta(-1/2)=1$ で規格化すれば

$$\sum_\sigma\{\alpha(\sigma)\}^2=\sum_\sigma\{\beta(\sigma)\}^2=1 \tag{15}$$

および直交性関係

$$\sum_\sigma\alpha(\sigma)\beta(\sigma)=0 \tag{16}$$

が成り立つ。一般のスピン関数は $\gamma=a\alpha(\sigma)+b\beta(\sigma)$ の形に書かれ，二つの数 a と b で一義的に指定されるから α, β の張る 2 次元空間のベクトルの成分とみて記号的に

$$\begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} \tag{17}$$

のように書いておくことができる。この書き方によれば

$$\alpha=\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \beta=\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \tag{18}$$

となる。さらにスピン角運動量の成分をこの2次元空間での行列で表わすと便利である。たとえば(14)を満たすためには

$$s_z=\frac{1}{2}\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \tag{19}$$

とおけばよい。量子力学における角運動量の満たすべき一般的関係

$$\left.\begin{aligned} s_x s_y - s_y s_x &= i s_z \\ s_y s_z - s_z s_y &= i s_x \\ s_z s_x - s_x s_z &= i s_y \end{aligned}\right\} \tag{20}$$

を手がかりとして，s_x，s_y の形が

$$s_x=\frac{1}{2}\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad s_y=\frac{1}{2}\begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \tag{21}$$

のようにきめられる。これらを用い，行列同士の積の規則を適用すれば

$$\boldsymbol{s}^2 \equiv s_x{}^2+s_y{}^2+s_z{}^2=\frac{3}{4}\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}=\frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right)\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

となり，先にも述べたようにスピン角運動量の平方が，$\hbar^2$ を単位として $\frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right)$ という確定値をもつことが確かめられる。このことを通常スピンの大きさは1/2であるという。

2電子のスピン状態　つぎに2電子の系のスピン状態を考える。独立なスピン状態は

$$\alpha(\sigma_1)\alpha(\sigma_2), \quad \alpha(\sigma_1)\beta(\sigma_2), \quad \beta(\sigma_1)\alpha(\sigma_2), \quad \beta(\sigma_1)\beta(\sigma_2) \tag{22}$$

の四つであり，以下簡単のためこれらを $\alpha\alpha$，$\alpha\beta$，$\beta\alpha$，$\beta\beta$ と略記しよう。この系の合成スピン角運動量

$$\boldsymbol{S}=\boldsymbol{s}_1+\boldsymbol{s}_2 \tag{23}$$

が確定した大きさをもつかどうかは，$\boldsymbol{S}^2$ を(22)に作用させてみればよい。

$$\boldsymbol{S}^2=(s_{1x}+s_{2x})^2+(s_{1y}+s_{2y})^2+(s_{1z}+s_{2z})^2$$

であるから，(19), (21)の表現によって計算は容易にできて

$$\boldsymbol{S}^2\alpha\alpha=2\alpha\alpha=1(1+1)\alpha\alpha, \quad S_z\alpha\alpha=\alpha\alpha$$

$$\boldsymbol{S}^2\beta\beta=2\beta\beta=1(1+1)\beta\beta, \quad S_z\beta\beta=-\beta\beta$$

であることがわかる。したがって $\alpha\alpha$ と $\beta\beta$ はいずれも合成スピンの大き

さSが1で，z成分がそれぞれ $+1$，-1 の状態を表わしている。ところがあとの二つの関数については

$$\boldsymbol{S}^2\alpha\beta=\alpha\beta+\beta\alpha$$
$$\boldsymbol{S}^2\beta\alpha=\alpha\beta+\beta\alpha$$

となってしまい，確定したスピンの大きさをもたない。そこでこの2式の和と差をとれば

$$\boldsymbol{S}^2(\alpha\beta+\beta\alpha)=1(1+1)(\alpha\beta+\beta\alpha),\quad S_z(\alpha\beta+\beta\alpha)=0$$
$$\boldsymbol{S}^2(\alpha\beta-\beta\alpha)=0,\qquad S_z(\alpha\beta-\beta\alpha)=0$$

となり，$\alpha\beta+\beta\alpha$ と $\alpha\beta-\beta\alpha$ がそれぞれ $S=1$，$S=0$ に対応する関数であることを示している。z成分はいずれも0である。以上のようにして，2電子系のスピン状態としては，

$$\left.\begin{array}{lr} \alpha(\sigma_1)\alpha(\sigma_2) & S_z=1 \\ \dfrac{1}{\sqrt{2}}\{\alpha(\sigma_1)\beta(\sigma_2)+\beta(\sigma_1)\alpha(\sigma_2)\} & 0 \\ \beta(\sigma_1)\beta(\sigma_2) & -1 \end{array}\right\},\quad S=1 \tag{24 a}$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}}\{\alpha(\sigma_1)\beta(\sigma_2)-\beta(\sigma_1)\alpha(\sigma_2)\}\quad S_z=0\quad,\ S=0 \tag{24 b}$$

の4通りがあり†，このうちの三つは $S=1$，一つは $S=0$ になっていることがわかる。$S=1$ を**三重項状態**，$S=0$ を**一重項状態**とよぶ††。He 原子は2電子系なので，その定常状態はそれぞれ一重項，三重項のうちどちらかになっている。これに対し，電子数が奇数の原子では $S=\frac{1}{2}$，$S=\frac{3}{2}$，… などのスピン状態があり，それぞれ**二重項**，**四重項**などとよばれる。

波動関数の反対称化　つぎに，(13)のようなスピンを含めた状態二つに，一つずつ電子がはいっているとしよう。全系の関数は

$$\Phi=\varphi_1(x_1y_1z_1\sigma_1)\varphi_2(x_2y_2z_2\sigma_2)$$

または略して $\varphi_1(1)\varphi_2(2)$ で与えられる。ところが，我々は二つの電子を区別できないので，$\varphi_1(2)\varphi_2(1)$ もまったく同じ状態として認められるであろう。そこでこの二つの積を同じ重みで考慮に入れると

対称関数　$\varphi_1(1)\varphi_2(2)+\varphi_1(2)\varphi_2(1)$

反対称関数　$\varphi_1(1)\varphi_2(2)-\varphi_1(2)\varphi_2(1)$

の二つが作られる。現実にこのどちらが可能なのか，両方ともありうるのかは，はじめからはわからない。ここで同種粒子の集団に関する量子力学

---

† $1/\sqrt{2}$ は規格化のための因子。

†† それぞれ2電子のスピンが平行，反平行の場合に相当している。

の歴史をたどる余裕はないので，その方面の教科書を見ていただくことにし， 結論だけいえば， 電子の集団については反対称関数(二つの電子の位置およびスピン座標を入れ替えると全系の波動関数は絶対値が同じで符号だけ変わる)だけが許されることになる。 これは3電子以上の場合も 同じであって，たとえば $\varphi_1, \varphi_2, \cdots, \varphi_N$ という N 個の状態に N 個の電子を入れるとき，反対称化するには N 電子の座標にいろいろな置換(これを記号的に P と書こう)をし， それが偶置換か奇置換かに応じて $+1$ か -1 [記号的にまとめて $(-1)^P$ と書く] を掛けて1次結合を作ればよい。すなわち

$$\Phi=\sum_P(-1)^P P\varphi_1(1)\varphi_2(2)\cdots\varphi_N(N) \tag{25 a}$$

である。これは行列式の定義によって

$$\Phi=\begin{vmatrix} \varphi_1(1)\varphi_2(1) & \cdots & \varphi_N(1) \\ \varphi_1(2)\varphi_2(2) & \cdots & \varphi_N(2) \\ \cdots\cdots & \cdots\cdots & \cdots\cdots \\ \varphi_1(N)\varphi_2(N) & \cdots & \varphi_N(N) \end{vmatrix} \tag{25 b}$$

とも書ける。ここでもし N 個の φ_i のうちどれか二つが同じであったら，二つの列がまったく同じになるので，行列式の性質から Φ は0になる。これが先に述べた Pauli の原理になっている。

実際に N 電子原子で(25)の形の 波動関数を求めるには， 変分法を用いるのがふつうである。基底状態ならば全系のエネルギーが極小なので，

$$\frac{\sum_{\sigma_1}\cdots\sum_{\sigma_N}\int\cdots\int\Phi^* H\Phi\, d\boldsymbol{r}_1\cdots d\boldsymbol{r}_N}{\sum_{\sigma_1}\cdots\sum_{\sigma_N}\int\cdots\int\Phi^*\Phi\, d\boldsymbol{r}_1\cdots d\boldsymbol{r}_N}\longrightarrow \text{極小} \tag{26}$$

の条件で φ_i の関数形をきめればよい。H は全系のハミルトニアンである。(26)を変形して扱いやすい式を導くことはここではやらないが， Hartree の方法で(10)の形の微分方程式の連立したものを解いたことに相当して，こんどは連立微積分方程式を解くことになる。このようにして原子の波動関数をきめるのが Hartree-Fock(フォック)の方法である。

1電子関数 φ_i が規格化され，互いに直交している。つまり

$$\sum_\sigma\int\varphi_i^*\varphi_j\, d\boldsymbol{r}=\delta_{ij} \tag{27}$$

であるとすると，(25)に $1/\sqrt{N!}$ という因子を掛けておくことで規格化された関数にすることができる。このように行列式の形に書かれた原子の波

動関数を Slater 行列式ということがある。たとえば He の基底状態ならば，二つの電子は一番エネルギーの低い 1s 軌道（$n=1$, $l=0$）にスピン逆向きではいり込むであろう。そこで波動関数の形は

$$\Phi=\frac{1}{\sqrt{2!}}\begin{vmatrix}\psi_{1s}(1)\alpha(1) & \psi_{1s}(1)\beta(1)\\ \psi_{1s}(2)\alpha(2) & \psi_{1s}(2)\beta(2)\end{vmatrix}$$

$$=\psi_{1s}(1)\psi_{1s}(2)\cdot\frac{1}{\sqrt{2}}\{\alpha(1)\beta(2)-\beta(1)\alpha(2)\} \qquad (28)$$

となり，スピンに関し一重項であることがわかる［(24 b)の形になっている］。もし一つの電子が 2s 状態に励起されており，しかも一方が α スピン，他方が β スピン状態にあるとすると

$$\Phi_1=\frac{1}{\sqrt{2!}}\begin{vmatrix}\psi_{1s}(1)\alpha(1) & \psi_{2s}(1)\beta(1)\\ \psi_{1s}(2)\alpha(2) & \psi_{2s}(2)\beta(2)\end{vmatrix}$$

$$\Phi_2=\frac{1}{\sqrt{2!}}\begin{vmatrix}\psi_{1s}(1)\beta(1) & \psi_{2s}(1)\alpha(1)\\ \psi_{1s}(2)\beta(2) & \psi_{2s}(2)\alpha(2)\end{vmatrix}$$

という二つのとり方が考えられる。ところがこのままではどちらも合成スピンの大きさ S の確定しない状態になっている。そこで(24)を求めたときのように和および差をとってみると

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(\Phi_1+\Phi_2)=\frac{1}{\sqrt{2}}\{\psi_{1s}(1)\psi_{2s}(2)-\psi_{1s}(2)\psi_{2s}(1)\}$$

$$\times\frac{1}{\sqrt{2}}\{\alpha(1)\beta(2)+\beta(1)\alpha(2)\} \qquad (29\,\mathrm{a})$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(\Phi_1-\Phi_2)=\frac{1}{\sqrt{2}}\{\psi_{1s}(1)\psi_{2s}(2)+\psi_{1s}(2)\psi_{2s}(1)\}$$

$$\times\frac{1}{\sqrt{2}}\{\alpha(1)\beta(2)-\beta(1)\alpha(2)\} \qquad (29\,\mathrm{b})$$

となり，それぞれ三重項，一重項になっていることがわかる。

原子内角運動量の合成　ここで多電子原子の電子状態を表わす記号についてふれておく。まず上述の He の例のうち(28)では 2 電子がともに 1s 軌道にあるので，これを $(1s)^2$ と書くことにする。軌道角運動量は 2 電子とも 0 である（$l=0$）から，それらを合成してもやはり 0 である。同じ軌道にはいっているので，Pauli の原理から考えてすぐわかるようにスピンは逆向きで，合成スピンの大きさ S は 0 である。ところが(29)では電子配置は $(1s)(2s)$ で，こんどはこれを見ただけでは合成スピンの大きさが 1 か 0 かはわからず，それを明示する必要がある。さらにここで例示しなかった一般の場合の中には，たとえば $l=1$ の軌道(p 軌道)と $l=2$ の軌道(d 軌

道)に電子が一つずつある場合など，軌道角運動量を合成したベクトルの大きさLが一義的にきまらない場合がある。そこでLの値も指定してやらなければならない。一般にN電子系でスピン角運動量を合成して

$$\boldsymbol{S}=\boldsymbol{s}_1+\boldsymbol{s}_2+\cdots+\boldsymbol{s}_N \tag{30}$$

とし，同様に軌道角運動量を合成して

$$\boldsymbol{L}=\boldsymbol{l}_1+\boldsymbol{l}_2+\cdots+\boldsymbol{l}_N \tag{31}$$

とし，それぞれの大きさが確定していてS, Lであるとする。すなわち，$\boldsymbol{S}^2$の値$S(S+1)$, $\boldsymbol{L}^2$の値$L(L+1)$がきまっている。このSやLの値を示してやる必要がある。これを記号的に

$$^{2S+1}L$$

の形に書く。左上の肩にSそのものでなく$2S+1$を示すのは，三重項なら3，一重項なら1というように多重度で表わそうというのである。一方Lはその数字を直接書かないで$L=0, 1, 2, 3, \cdots$のことを記号S, P, D, F, $\cdots$で代表させる。この約束に従うと(28)は$(1s)^2\,{}^1S$と書け，(29 a)，(29 b)はそれぞれ$(1s)(2s)\,{}^3S$, $(1s)(2s)\,{}^1S$と書かれる。酸素原子でエネルギーが最も低い電子配置は$(1s)^2(2s)^2(2p)^4$であるが，この配置の範囲で考えられる角運動量状態には${}^3P$, ${}^1D$, ${}^1S$の三つがあり，このうち${}^3P$が最もエネルギーが低く基底状態となっている。

電子スピンの向きは直接にはエネルギーへの影響は少なく，通常波動方程式の中でもスピンが関与する相互作用は含めずに議論する。しかし(29)の例でもわかるように，スピンが平行か反平行かで波動関数の空間部分が変わり，それが原子のエネルギーにも変化をもたらす。さらに厳密な扱いではスピンと軌道運動の間の相互作用を考慮に入れなければならない。そうすると$\boldsymbol{S}$と$\boldsymbol{L}$のベクトルの大きさだけでなくそれらの相対的な向きによってもエネルギーがいく分違ってくることになる。$\boldsymbol{S}$と$\boldsymbol{L}$の相対的な向きは角度で表わさずに全角運動量ベクトル

$$\boldsymbol{J}=\boldsymbol{S}+\boldsymbol{L} \tag{32}$$

の大きさ［$\boldsymbol{J}^2$の値を$J(J+1)$としたときのJ］で指定する。$\boldsymbol{S}$と$\boldsymbol{L}$の大きさを固定し相対的な向きだけを変えたとき，(32)で与えられる$\boldsymbol{J}$の大きさのとりうる値は，量子力学における角運動量合成法則によって

$$J=|S-L|,\ |S-L|+1,\ |S-L|+2,\ \cdots,\ S+L-1,\ S+L \tag{33}$$

に限られる。このようにJの値まで示すには

$$^{2S+1}L_J \tag{34}$$

のようにJの値をそのまま右下につけるのが習慣になっている。たとえば酸素原子の基底状態は

$$(1s)^2(2s)^2(2p)^4\ {}^3P_J \qquad (J=0,\ 1,\ 2)$$

で，この三重項は文字どおりわずかながら三つのエネルギー準位に分解される(**微細構造**)。この場合は $J=2$ が最もエネルギーの低いもので，$J=1$ の準位はこれより 0.0197 eV，$J=0$ の準位は 0.0281 eV ほど高くなっている。

A-3　分子の定常状態

分子が原子と違うのは 原子核が 二つ または それ以上存在することである。このために振動，回転という新しい自由度が現われる。近似的には分子の波動関数を

$$\Psi_{振動}\times\Psi_{回転}\times\Psi_{電子} \qquad (35)$$

のように振動を表わす関数，回転を表わす関数，電子状態を表わす関数の積の形に書くことができる。たとえば二原子分子ならば，$\Psi_{振動}$ は核間距離Rの関数，$\Psi_{回転}$ は分子軸の向きを指定する角度の関数，そして $\Psi_{電子}$ はもちろん電子の空間およびスピン座標の関数であるが，この $\Psi_{電子}$ は核の空間配置をかえるとそれにつれて変わるので，$\Psi_{電子}$ には核の座標がパラメターとして含まれている。再び二原子分子を例にとれば，$\Psi_{電子}$ の関数形は核間距離Rの値ごとにきめられる。

1電子軌道関数　分子の波動関数についてのおよその概念を得るために H_2 という簡単な分子を考えよう。$R\to 0$ の極限でこれは He 原子と同じ電子構造だから，基底状態ならば(28)のようになる。いま核を少しずつ離していくと，それに伴い，He の 1s 軌道関数であったものも少しずつ引きのばされるであろう。ある程度までRが増しても，各電子はやはり二つの核をとりまくやや細長くなった軌道をまわっているのである。このような軌道は**分子軌道関数**(molecular orbital，略して MO)とよばれる。H_2 の基底状態では同じ MO に二つの電子が反平行スピンではいっていると考えられる。このように分子においても電子はそれぞれきまった軌道関数に割り当てられているとして分子全体の状態を理解するのがかなりよい近似になっている。Rがきわめて大きくなったところでは，電子がなお分子全体を走りまわっているとするよりは，それぞれが特定の原子に所属しているとみる方が実状にかなっている。そういう距離ではむしろ離ればなれの

原子の電子状態から出発して話を進める方が扱いやすい。

さて原子の場合は中心が一つで，各軌道は一定の角運動量をもつものであった。分子ではもう中心は一つでないので，自分以外の電子の座標で平均したあとでも中心力場の問題には還元されず，したがって各電子の角運動量も保存されない。ただし二原子分子や直線形三原子分子(CO_2 はその例)などでは原子の場合に似た話の仕方ができる。これらの分子には一つの分子軸があり，自分以外の電子の座標で平均したあとのポテンシャル場はこの分子軸のまわりの回転に対して不変であるとみることができる。不変でないときは軸のまわりに回転させて軸対称としておく。そうなると，これは量子力学でも古典力学でも同じことであるが，電子の角運動量のうち軸方向の成分(軸のまわりの回転に対応)だけは保存される。その大きさを $\hbar$ を単位にして測って λ とし，原子の場合に $l=0, 1, 2, 3, \cdots$ の軌道を $s, p, d, f, \cdots$ の文字で表わしたのにならって $\lambda=0, 1, 2, 3, \cdots$ の分子軌道を $\sigma, \pi, \delta, \varphi, \cdots$ というギリシャ文字で表わす習慣がある。この記号を用いれば，H_2 の基底状態では二つの電子が σ 軌道にはいっているということができる。ところで σ 軌道といっただけでは実はたくさんあってそのどれであるのかわからない。そこでよく用いるのは $R\to 0$ の極限で得られる原子軌道の名称によって区別する方法である。H_2 の基底状態では各電子の分子軌道は $R\to 0$ で He 原子の $1s$ 軌道に近づくので，$1s\sigma$ とよばれる。

さて，分子軸を z 軸にえらぶと，すでに 2 章の(47)で用いたように，この軸のまわりの回転角運動量を表わす演算子は

$$l_z\hbar=\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial\varphi} \tag{36}$$

である(φ は軸のまわりの回転角)。σ 軌道はこの演算子の固有値 0 に対応する固有関数なので，その関数は φ を含まない。つまり分子軸のまわりの回転によって σ 軌道は不変という特徴をもっている。

原子の場合与えられた l をもつ軌道関数は $2l+1$ 通りあった。直線状分子では $\lambda(\neq 0)$ の与えられた値に対し，回転が右まわりか左まわりか [(36)の固有値が $+\lambda$ か $-\lambda$ か] の 2 通りが考えられるだけである。分子軸を含む任意の平面に関して**鏡映**すると，$+\lambda$ の関数と $-\lambda$ の関数が入れかわる。$\lambda=0$ では右まわり左まわりの区別は意味がなくなる。そのかわりに上記のような鏡映を行なうとき軌道関数は不変か符号だけ変わるかのどち

らかになっている。

さらに H_2 のように等核二原子分子(および CO_2 のように点対称な多原子分子)では，分子中心に関する**座標反転** ($\boldsymbol{r} \to -\boldsymbol{r}$) を行なってもポテンシャル場に変わりはない。このことからすべての分子軌道はそれぞれ反転に対し不変か符号だけ変わるか，つまり偶関数か奇関数かのどちらかになっていることが結論される。これを g(gerade), u(ungerade) の文字で指示する。H_2 の基底状態では電子は $1s\sigma_g$ 軌道に二つはいっている。

分子内角運動量の合成　原子の場合と同様に分子内電子の角運動量を合成したものの値を考えることは重要である。もちろん(31)の $\boldsymbol{L}$ はもはや保存されないが，分子軸方向の成分 L_z の値は指定できる。その大きさを Λ と書く。原子で $L=0, 1, 2, 3, \cdots$ の状態を文字 $S, P, D, F, \cdots$ で表わしたように，直線状分子では $\Lambda=0, 1, 2, 3, \cdots$ の状態をそれぞれギリシャ文字 $\Sigma, \Pi, \Delta\ \Phi, \cdots$ で表わす。(34)にならって一つの状態の角運動量を指定するのに

$$^{2S+1}\Lambda_{\Omega} \tag{37}$$

の形に書く。$2S+1$ は多重度で合成スピンの大きさ S を指示し，Ω は $\boldsymbol{J}$ の z 成分の大きさを意味する。スピンと軌道運動の相互作用が重要でないときには，Ω はいちいち書かない。H_2 の基底状態は

$$(1s\sigma_g)^2\ {}^1\Sigma_g{}^+$$

と書かれる。Σ は $\Lambda=0$ を意味し，その右下の g は(37)の Ω のことではなくて反転に対して偶関数であることを，また右上の + は鏡映に対しても不変であることを示す。最も低い励起状態は

$$(1s\sigma_g)(2p\sigma_u)\ {}^3\Sigma_u{}^+$$

である。

分子の波動関数の決定　個々の電子の軌道関数の形は，原子の場合の Hartree または Hartree-Fock の方法にならってきめることができるであろうが，中心が二つまたはそれ以上になると計算に要する労力は大変なものになる。そこで分子を構成する原子の軌道関数の 1 次結合の形に分子軌道が書けるとしてその係数を変分法できめるなどの簡単化が行なわれる。

とにかく核の配置ごとに $\Psi_{電子}$ をきめなければならないので，簡単化したうえでもなお計算は大変やっかいである。いま二原子分子を例にとり，核間距離 R の値ごとに(核を固定して)電子運動に関する固有値問題を解きエネルギー準位を求めたとする。R を連続的に変えていくと，各エネルギ

ー準位の位置も連続的に変わるので，Rを横軸に，エネルギー固有値を縦軸に目盛って図を描くと多数の曲線が得られる。これらが断熱ポテンシャル・エネルギー曲線で，H_2 の場合の若干の曲線は 3·1 図に，O_2，O_2^+ の場合は 8·4 図に示されている。これらの図では原子核同士の Coulomb 斥力も含めたエネルギーを示しているので，$R\to 0$ ではどの曲線も無限大になる。電子状態をきめるとこれらの曲線のうちの一つをえらびだしたことになり，それをポテンシャル・エネルギーとして原子核の運動(振動・回転)の問題を解けば，(35)の $\Psi_{\text{振動}}\times\Psi_{\text{回転}}$ の部分がきまる。このようなやり方は**断熱近似**とよばれ，電子運動と核運動の相互関係を正確に扱ってはいないがかなりよい近似なので広く用いられている。

A-4　遷移確率

原子の衝突，とくに荷電粒子との非弾性衝突で，原子分子が一つの定常状態から他の定常状態へとび移る現象は，光の吸収・放出による遷移と深い関係にある。それで，ここで遷移確率の式を導いておこう。ただし厳密な扱いは量子力学の教科書にゆずり，ここでは光を古典的な電磁波とした簡単な出し方を示すことにする。その前にまず吸収・放出の確率を表わす係数 A, B の定義とそれらの間の関係について述べておこう。

光の放出・吸収確率を表わす係数　エネルギー E_n, E_m の二つの定常状態の間の遷移を考える。$E_n>E_m$ とし，放出または吸収される光の振動数を ν_{nm} と書けば

$$h\nu_{nm}=E_n-E_m$$

である。いま n 状態にある粒子(以下原子とよぶ。分子としても同じ)が N_n 個あるとき，この一群の励起原子から，短い時間 dt 内に放出される光の強度は

$$I_{nm}\,dt=N_n h\nu_{nm}A_{nm}\,dt \tag{38}$$

の形に書かれる。A_{nm} は**自然放出**の確率係数で，原子の種類と n, m 状態を指定すればきまってしまう。新しく n 状態の原子が作りだされないとすると，その数は単調にへり

$$N_n(t)=N_n(t=0)e^{-\beta_n t} \tag{39}$$

$$\beta_n=\sum_m A_{nm}\qquad (E_m<E_n \text{ であるような } m \text{ での和}) \tag{40}$$

n 状態の平均寿命は

$$\tau_n=1/\beta_n \tag{41}$$

で与えられる。

逆に原子が低い状態 m にあるとき，ν_{nm} を含むようなスペクトル分布の光が外からやってくると，原子は光を選択吸収して上の状態 n にとび上がることがある。これが光の**吸収**である。入射光のエネルギー・スペクトルを単位体積あたり

$$u(\nu)d\nu$$

とすると(すなわち，単位体積内にあり，振動数範囲が $\nu\sim\nu+d\nu$ の光のエネルギー)，短い時間 dt 内に起こる $m\to n$ 遷移の数は

$$N_m u(\nu_{nm})B_{mn}\,dt \tag{42}$$

の形に書け，係数 B が吸収確率を表わす。教科書によっては光の強さを表わすのに u 以外の量，たとえば $cu(\nu)/4\pi$ などを用いる(c は光速度)。それに応じて B の定義が変わることに注意する必要がある。

以上のほか，原子が上の状態 n にあるとき，ν_{nm} を含む光がやってくると，それに誘発されて原子が下の m 状態へとび移るといういわゆる**誘導放出**の現象がある。その数も(42)にならって

$$N_n u(\nu_{nm})B_{nm}\,dt \tag{43}$$

と書かれる。

Einstein(アインシュタイン)は A_{nm}, B_{mn}, B_{nm} の間の関係を導くため，閉じた容器に孤立原子をたくさん入れておき，全体を温度 T に保って，そのときの黒体放射と原子系の間の熱平衡を調べた。遷移 $n\to m$ の数と $m\to n$ の数が等しくつり合っていることから

$$N_n\{A_{nm}+B_{nm}u(\nu_{nm})\}=N_m B_{mn}u(\nu_{nm}) \tag{44}$$

である。いま n, m とも縮退なしの状態とすれば，Boltzmann 分布則から

$$\frac{N_n}{N_m}=\exp\left(-\frac{h\nu_{nm}}{\kappa T}\right) \tag{45}$$

が成り立つ。また $u(\nu)$ については Planck の公式

$$u(\nu)=\frac{8\pi h\nu^3}{c^3}\frac{1}{e^{h\nu/\kappa T}-1} \tag{46}$$

が用いられる。まず $T\to\infty$ では(45)から $N_n/N_m\to 1$ であり，(46)から $u(\nu_{nm})$ はきわめて大きくなる。そういう極限でも(44)が成立するには

$$B_{nm}=B_{mn} \tag{47}$$

でなければならない。この関係を(44)に代入し，$u(\nu_{nm})$ について解くと

$$u(\nu_{nm})=\frac{A_{nm}}{B_{mn}}\frac{1}{e^{h\nu_{nm}/\kappa T}-1}$$

で，これを(46)とくらべることにより

$$A_{nm}=\frac{8\pi h\nu_{nm}^3}{c^3}B_{mn} \tag{48}$$

が得られる。このようにして A_{nm}, B_{mn}, B_{nm} のうちの一つがわかれば他の二つは(47),(48)で求められることがわかった。

もし n, m 状態がそれぞれ g_n, g_m 重に縮退しているときは，それぞれに含まれる単一状態の代表を i, j とすれば，A_{ij}, B_{ji}, B_{ij} については縮退なしの状態に対する関係(47),(48)が成り立つであろう。熱平衡では n, m それぞれの中の単一状態は互いに同数だけ励起されていると考えられるから単純な平均操作で

$$B_{mn}=\frac{1}{g_m}\sum_{i,j}B_{ji},\quad B_{nm}=\frac{1}{g_n}\sum_{i,j}B_{ij}=\frac{1}{g_n}\sum_{i,j}B_{ji}$$

$$A_{nm}=\frac{1}{g_n}\sum_{i,j}A_{ij}=\frac{8\pi h\nu_{nm}^2}{c^3}\frac{1}{g_n}\sum_{i,j}B_{ij}$$

が得られ，これらから

$$g_mB_{mn}=g_nB_{nm} \tag{49}$$

$$A_{nm}=\frac{8\pi h\nu_{nm}^3}{c^3}\frac{g_m}{g_n}B_{mn} \tag{50}$$

を導くことができる。これら2式は(44)で(45)のかわりに

$$\frac{N_n}{N_m}=\frac{g_n}{g_m}\exp\left(-\frac{h\nu_{nm}}{\kappa T}\right)$$

とおいて求めることもできる。

吸収確率の公式の導出　紫外線，可視光線およびこれらより波長の長い電磁波が入射するときには，原子(や小さい分子)の大きさが波長にくらべてきわめて小さいために，原子内での電磁波の位相の差は無視できて，時間的に振動し空間的には一様な電磁場と原子分子の相互作用の問題に帰着する。そこで波の電場が x 方向にかたよっているとすれば，相互作用は

$$V=-F\cos\omega t\cdot\sum_i Z_iex_i \tag{51}$$

である。$F\cos\omega t$ は振動電場，Z_ie は原子内 i 番目の粒子の電荷で x_i はその x 座標である。Schrödinger の波動方程式

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\Psi}{\partial t}=H\Psi+V\Psi$$

を解く(H は孤立原子系のハミルトニアン)のであるが，よくやるように孤立原子系の固有関数 φ_n で展開する。

$$\Psi=\sum_n c_n(t)\varphi_n(\boldsymbol{r}_a)\exp(-iE_n t/\hbar)$$

$$H\varphi_n(\boldsymbol{r}_a)=E_n\varphi_n(\boldsymbol{r}_a)$$

c_n は展開係数，$\boldsymbol{r}_a$ は内部座標をひとまとめにしたものを意味する。この展開形を Schrödinger 方程式に入れる。φ_n が規格化されておりnの異なるもの同士直交するようにえらばれているとすれば

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{dc_n}{dt}=\sum_m c_m(t)e^{i\omega_{nm}t}V_{nm}$$

$$\omega_{nm}=\frac{E_n-E_m}{\hbar},\quad V_{nm}=\int\varphi_n{}^*V\varphi_m\,d\boldsymbol{r}_a$$

を得る。入射電磁波が弱いとし，摂動論の第一次近似(付録 C-2 参照)を適用すると，右辺で $c_0(t)=1$（ただし φ_0 が初期状態とする），$c_m=0\,(m\neq 0)$ とおくことになり，これを初期条件 $c_n(t=0)=\delta_{n0}$ で積分すると

$$\frac{\hbar}{i}c_n(t)=\frac{1}{2}F\cdot(D_x)_{n0}\left[\frac{\exp\{i(\omega_{n0}+\omega)t\}-1}{i(\omega_{n0}+\omega)}+\frac{\exp\{i(\omega_{n0}-\omega)t\}-1}{i(\omega_{n0}-\omega)}\right]$$

が得られる。ただし $D_x=\sum_i Z_i e x_i$，$(D_x)_{n0}=\int\varphi_n{}^*D_x\varphi_0\,d\boldsymbol{r}_a$. 上式の右辺は $\omega\simeq\pm\omega_{n0}$ 以外では単なる振動関数である。しかし，$E_0>E_n$ なら $\omega_{n0}<0$ であるから，$\omega=|\omega_{n0}|$ のところで[　]内第一項がきわめて大きくなり，誘導放出が起こることを表わす。$E_0<E_n$ なら $\omega=\omega_{n0}(>0)$ のところで第二項が大きくなり吸収が起こる。例として吸収の確率を求めてみよう。その場合は[　]内第二項にくらべて第一項を無視する。時刻 t に原子が n 状態に存在する確率は

$$|c_n(t)|^2\simeq\left|\frac{F\cdot(D_x)_{n0}}{2\hbar}\right|^2\cdot\frac{2[1-\cos\{(\omega_{n0}-\omega)t\}]}{(\omega_{n0}-\omega)^2}$$

で与えられる。

以上では入射波が単色波であるとしてきたが，実際の電磁波は必ずある有限なスペクトルの広がりをもっている。その場合の吸収確率を求めるために，まず電場 $F\cos\omega t$ の電磁波のエネルギー密度が $(F\cos\omega t)^2/4\pi$ の平均，つまり $F^2/8\pi$ であることに注意し，上式の中から $F^2/8\pi$ を取りだして入射光のスペクトル $u(\nu)d\nu$ でおきかえ，ν で積分する。その際，関数 $(1-\cos x)/x^2$ が $x=0$ で 0.5，$|x|>5$ では 0.1 以下となり，$|x|$ が増すにつれて急速に減少すること，またこの関数を $x=-\infty$ から ∞ まで積分すると公式により π になることを利用すれば

$$|c_n(t)|^2 \simeq 2\pi\left|\frac{(D_x)_{n0}}{\hbar}\right|^2 \int_0^\infty u(\nu)\frac{2[1-\cos\{(\omega_{n0}-\omega)t\}]}{(\omega_{n0}-\omega)^2}d\nu$$
$$\simeq 2\pi\left|\frac{(D_x)_{n0}}{\hbar}\right|^2 u(\nu_{n0})\int_{-\infty}^\infty \frac{2(1-\cos x)}{x^2}dx\cdot\frac{t}{2\pi}$$
$$\simeq 8\pi^3\left|\frac{(D_x)_{n0}}{h}\right|^2 u(\nu_{n0})t$$

となる。ただし $d\nu=d\omega/2\pi$, $(\omega_{n0}-\omega)t=x$ とおいた。ここで入射光はかたよっていないとして平均化

$$|(D_x)_{n0}|^2 \to \frac{1}{3}|\boldsymbol{D}_{n0}|^2$$

を行ない，そうして得られた $|c_n(t)|^2$ が(42)により $u(\nu_{n0})B_{0n}t$ と書かれるものであることに注意すれば，求める公式

$$B_{mn}=\frac{8\pi^3}{3h^2}|\boldsymbol{D}_{nm}|^2 \tag{52}$$

$$\boldsymbol{D}_{nm}=\int \varphi_n{}^*\boldsymbol{D}\ \varphi_m d\boldsymbol{r}_a, \quad \boldsymbol{D}=\sum_i Z_i e\boldsymbol{r}_i \tag{53}$$

が得られる。$\boldsymbol{r}_i$ は原子内の i 番目の粒子の位置ベクトルである。

同様に電磁波の磁場による遷移確率や，上では無視した原子内での波の位相のずれからくる遷移なども求められるが，その値は通常上述のものよりはるかに小さい。そこで，(52)が 0 でない場合［電気双極子相互作用(51)が有効なとき］はその他の相互作用は無視でき，これを(光学的)**許容遷移**とよぶ。n, m の組み合わせによっては $\boldsymbol{D}_{nm}$, したがって B_{mn} が 0 になることがあり(選択則)，その場合はここで無視した弱い相互作用に頼らなければならなくなる。これらを(光学的)**禁止遷移**とよぶ。

振動子強度　さて，吸収確率がわかったので(47),(48)または(49),(50)によって他の確率係数を求めることができる。いずれの量も電気双極子モーメント $\boldsymbol{D}$ の行列要素の平方に比列している。そこでしばしば

$$f_{mn}=\frac{1}{3}(f_{mn}^x+f_{mn}^y+f_{mn}^z) \tag{54}$$

$$f_{mn}^x=\frac{8\pi^2 m_e \nu_{nm}}{e^2 h}\cdot|(D_x)_{nm}|^2$$

$$\cdots\cdots\cdots$$

等の形の無次元量を導入し，これを**光学的振動子強度**とよぶ(その名称の由来やこの量の性質等については省略する)。これを用いると

$$A_{nm}=\frac{8\pi^2 e^2 \nu_{nm}^2}{m_e c^3}\frac{g_m}{g_n}f_{mn} \tag{55}$$

となる。

選択則　どのような遷移が光学的に許されるかを指示する選択則は，積分(53)が0にならないための条件を調べることによって得られる。一般の場合の議論は量子力学の教科書にゆずり，ここでは最も簡単な水素原子についての話のあらましを述べるだけにしよう。この場合電子は一つしかないから核から見たその電子の位置ベクトルを $\boldsymbol{r}_1$ として $\boldsymbol{D}=-e\boldsymbol{r}_1$ である。これを(53)に入れ，φ_m，φ_n には A-1 で示した波動関数を入れればよい。遷移 $nlm \leftrightarrow n'l'm'$ のとき，(53)の積分の角度部分は

$$\iint Y_{l'm'}^{*}(\theta_1,\ \varphi_1)\hat{\boldsymbol{r}}_1 Y_{lm}(\theta_1\varphi_1)\sin\theta_1\,d\theta_1\,d\varphi_1$$

となる。$\hat{\boldsymbol{r}}_1$ は $\boldsymbol{r}_1$ 方向の単位ベクトルでその3成分は $(x_1/r_1,\ y_1/r_1,\ z_1/r_1)$ であり，そのどれか一つでも積分を0にしないものがあればよい。この3成分のかわりに

$$\frac{x_1}{r_1}\pm i\frac{y_1}{r_1}=\sin\theta_1 e^{\pm i\varphi_1},\quad \frac{z_1}{r_1}=\cos\theta_1$$

を用いるといっそう便利である。あとは $Y_{lm}(\theta,\ \varphi)$ の性質を使って，

$$\varDelta m\equiv m'-m=0\quad \text{または}\quad \pm 1 \tag{56}$$

$$\varDelta l\equiv l'-l=\pm 1 \tag{57}$$

の範囲の組み合わせだけが許されることがわかる。

B. 変 分 法

B-1　原子分子の定常状態に対する変分法

与えられた系のハミルトニアンを H とすると，この系のエネルギー固有値およびそれに対応する固有関数を求めるには波動方程式

$$H\Psi=E\Psi \tag{1}$$

を解かなければならない。粒子数が3個かそれ以上ある系では，この式を正確に解くことは困難である。そのような場合に固有値および固有関数を近似的に計算する手段として**変分法**(variational method)が広く用いられている。

いま付加条件

$$\int|\Psi|^2 d\tau=1 \tag{2}$$

の下で，積分

$$I=\int\Psi^{*}H\Psi d\tau \tag{3}$$

が**停留値**(stationary value)をとるような関数 Ψ を求める。τ についての積分は系内粒子を表わすすべての座標についての積分を意味する。ただし全系の重心は静止している座標系で考える。積分(3)は関数 Ψ を決めればその値が決まる。すなわち関数の関数で**汎関数**(functional)である。Ψ としては一価関数で微分可能などの条件のほかに，上述のように(2)の規格化条件を満足するものを考える。そのような条件下で Ψ を任意の微小量 $\delta\Psi$ だけ変化させたとき，I の第一変分すなわち $\delta\Psi$ に関する1次の変化が常に0になるというのがさきに述べた停留値という言葉の意味である。このように I の一次の変分が0になるためには Ψ は勝手な関数ではあり得ない。ここでは数学的な証明は省くが，上記の意味で I の停留値を与えるのは Ψ が波動方程式(1)の解になっているときに限ることが示される。このようにして，(1)を直接解くかわりに(2)の条件下で(3)が停留値をとるような Ψ を探すというやり方が得られた。

この変分法が最もよく用いられるのは，原子分子の基底状態のエネルギー値や固有関数を求めるときである。この場合は I を最小にするような Ψ を探せば，それが求める固有関数であり，そのときの I の値が基底状態のエネルギー値になる。このことを簡単に確かめるには，**試験関数**(trial function) Ψ を(1)の固有関数 $\Psi_1, \Psi_2, \Psi_3, \cdots$ で展開したと考えてみるとよい。このとき，Ψ_n に対応するエネルギー固有値を E_n とし，$E_1 < E_2 < E_3 < \cdots$ のように固有値の大きさ順に並べてあるとする(エネルギー値に縮退がある場合など一般の場合については量子力学の教科書を見て頂きたい)。これら固有関数はそれぞれ規格化されているとし，また相互に直交するとする。すなわち $\int \Psi_m{}^* \Psi_n d\tau = \delta_{mn}$. そこで展開形

$$\Psi = \sum_n c_n \Psi_n \tag{4}$$

を用いて I を計算すれば

$$I = |c_1|^2 E_1 + |c_2|^2 E_2 + \cdots + |c_n|^2 E_n + \cdots \tag{5}$$

となるが，一方，Ψ が規格化されているという条件(2)から

$$|c_1|^2 + |c_2|^2 + \cdots + |c_n|^2 + \cdots = 1 \tag{6}$$

この式から $|c_1|^2$ を求めて(5)に代入すると

$$I = E_1 + |c_2|^2 (E_2 - E_1) + \cdots + |c_n|^2 (E_n - E_1) + \cdots \tag{7}$$

この式で右辺第2項以下は負になることがないから，I を最小にするには

$$|c_2| = \cdots = |c_n| = \cdots = 0$$

と選ぶほかはない。このとき $\Psi=\Psi_1$, $I=E_1$ となることは明らかである。

第2の固有値 E_2, 固有関数 Ψ_2 を求めるには，展開(4)で $c_1=0$ として上と同様のことを考えればよい。すなわち，もう一つの条件

$$\int \Psi_1{}^* \Psi d\tau=0 \tag{8}$$

を付加した上で変分法を適用すればよい。

実際には固有値も固有関数も知れていないときに変分法を用いるので，Ψ としては試験的に十分な柔軟性をもった関数形で，多数の未定パラメターを含んだものを考える。これを用いて I を計算し，未定パラメターの一つ一つによる I の微分係数が 0 になるという条件から，パラメターの値，したがって I の値が決定される。試験関数の選択にあたっては，たとえば原子の全角運動量の大きさを異にする状態を表わす関数同士は直交するなど，数値計算をするまでもなくわかる対称性の知識を最大限に活用することになるが，これ以上立入ることはやめる。

B-2 中心力場による散乱

本節では中心力場による散乱の波動方程式 2 章の(59)，すなわち

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2\psi+V(r)\psi=E\psi \tag{9}$$

を変分法によって解くやり方を紹介しよう。まず考えられるのは 2-3 でやったように ψ を部分波に展開し，部分波ごとの動径部分の方程式 (70) つまり

$$L_l u_l=0, \quad L_l\equiv\frac{d^2}{dr^2}+k^2-\frac{2\mu}{\hbar^2}V(r)-\frac{l(l+1)}{r^2} \tag{10}$$

を

$$u_l(0)=0 \tag{11}$$

の条件のもとに解いて u_l を求め，その漸近形から位相のずれ η_l をきめるやり方である。そうすれば散乱振幅は 2 章の(74)によって確定する。この η_l を求めるのに変分法を用いるのであるが，2-3 の u_l に適当な定数を掛け，その漸近形が

$$u_l(r) \xrightarrow{r\to\infty} \sin\left(kr-\frac{1}{2}l\pi\right)+\lambda\cos\left(kr-\frac{1}{2}l\pi\right) \tag{12}$$

となるように規格化することにしよう。u_l が正しい解なら

$$\lambda=\tan\eta_l \tag{13}$$

である。いま正確な解と少しだけ違う関数で，原点では 0，遠方で(12)と同じく

$$u_l^{\mathrm{t}}(r) \xrightarrow{r\to\infty} \sin\left(kr-\frac{1}{2}l\pi\right)+\lambda_{\mathrm{t}}\cos\left(kr-\frac{1}{2}l\pi\right) \tag{14}$$

の形になるような関数 $u_l^{\mathrm{t}}(r)$ を考え，$\delta u_l=u_l^{\mathrm{t}}-u_k$ はいたるところ小さいと考える。そこでつぎの定積分の値を調べてみよう。

$$\int_0^\infty u_l^{\mathrm{t}} L_l u_l^{\mathrm{t}}\,dr$$
$$=\int_0^\infty u_l L_l u_l\,dr+\int_0^\infty \delta u_l L_l u_l\,dr+\int_0^\infty u_l L_l \delta u_l\,dr+\int_0^\infty \delta u_l L_l \delta u_l\,dr$$

u_l は正しい解としているから $L_l u_l=0$ で，第一，第二の積分は 0 となる。第三の積分で部分積分の方法を用い，δu_l に作用している d^2/dr^2 を左側の u_l に作用するように移しかえることにする。

$$\int_0^r u_l\frac{d^2}{dr^2}\delta u_l\,dr=u_l\frac{d}{dr}\delta u_l\Big|_0^r-\int_0^r\frac{du_l}{dr}\frac{d}{dr}\delta u_l\,dr$$
$$=\left(u_l\frac{d}{dr}\delta u_l-\frac{du_l}{dr}\delta u_l\right)\Big|_0^r+\int\frac{d^2u_l}{dr^2}\delta u_l\,dr$$

r を十分に大きくとれば u_l は(12)で，δu_l は(14)と(12)の差つまり

$$\delta u_l \xrightarrow{r\to\infty} \delta\lambda\cos\left(kr-\frac{1}{2}l\pi\right),\quad \delta\lambda=\lambda_{\mathrm{t}}-\lambda$$

で与えられること，また $r=0$ では u_l も δu_l も 0 になることに注意すると

$$\int_0^\infty u_l\frac{d^2}{dr^2}\delta u_l\,dr=-k\delta\lambda+\int_0^\infty\frac{d^2u_l}{dr^2}\delta u_l\,dr$$

したがって

$$\int_0^\infty u_l L_l\delta u_l\,dr=-k\delta\lambda+\int_0^\infty\delta u_l L_l u_l\,dr=-k\delta\lambda$$

結局
$$\int_0^\infty u_l^{\mathrm{t}} L_l u_l^{\mathrm{t}}\,dr=-k\delta\lambda+\int_0^\infty\delta u_l L_l\delta u_l\,dr \tag{15}$$

δu_l は小さいと考えているので(15)の右辺の積分は 2 次の微小量で

$$k\lambda=k\lambda_{\mathrm{t}}+\int_0^\infty u_l^{\mathrm{t}} L_l u_l^{\mathrm{t}}\,dr+(\text{2 次の微小量}) \tag{16}$$

となる。そこで遠方での値をきめるパラメター λ_{t} をはじめ，一般にはほかにもたくさんのパラメター $c_1, c_2, \cdots, c_N$ を含む試験関数 $u_l^{\mathrm{t}}(r)$ をもってきて

$$I[u_l^{\mathrm{t}}(r)]\equiv k\lambda_{\mathrm{t}}+\int_0^\infty u_l^{\mathrm{t}} L_l u_l^{\mathrm{t}}\,dr \tag{17}$$

が停留値をとるようにこれらのパラメターの値を求めると，そのときの I の値が $k\lambda$ のよい近似値となるはずである。これが Kohn（コーン）の変分法とよばれるものである。(17)の右辺の積分の値は $N+1$ 個のパラメター

の関数 $J(\lambda_t, c_1, c_2, \cdots, c_N)$ とみなせるので

$$\frac{\partial I}{\partial \lambda_t}=k+\frac{\partial J}{\partial \lambda_t}=0$$
$$\frac{\partial I}{\partial c_s}=\frac{\partial J}{\partial c_s}=0 \qquad (s=1,\ 2,\ \cdots,\ N) \tag{18}$$

によって $N+1$ 個のパラメターがきまる。これと似た方法で Hulthén(フルテン)の方法とよばれるものでは(18)の第一式のかわりに

$$J(\lambda_t, c_1, c_2, \cdots, c_N)=0 \tag{19}$$

を用いて $N+1$ 個のパラメターをきめる。したがってこのときは得られた λ_t がただちに λ の近似値として用いられる。いずれにしても λ がわかると $\lambda=\tan\eta_l$ によって η_l が求められる。

例として，基底状態にある水素原子が作りだす静電場によって電子が散乱されるときの s 波 ($l=0$) の位相のずれを考える。このときのポテンシャル $V(r)$ は 5 章の(6)で与えられる。試験関数としてパラメターを二つしかもたない簡単な関数

$$u_0{}^t(r)=\sin kr+(\lambda_t+ce^{-r})(1-e^{-r})\cos kr \tag{20}$$

を用いた場合の計算結果を表 B·1 に示す。見てわかるように正確な値とかなりよく合っている。

表 B·1

ka_0 (a_0 は Bohr 半径)	(10)式を数値積分して求めた η_0	(20)式を用い変分法で求めた η_0
0.1	0.730	0.721
0.2	0.9731	0.972
0.4	1.0575	1.057
0.6	1.0210	1.020
0.8	0.9633	0.962
1.0	0.9057	0.904

以上述べたように波動関数 ψ を部分波に分解するやり方のほかに，ψ のままで

$$\psi \longrightarrow \psi^t=\psi+\delta\psi$$

という変分を与え，正しい ψ の近傍で停留値をもつような量を探すこともできる。

B-3 水素原子による低エネルギー電子の弾性散乱

衝突の相手が固定されたポテンシャル場でなく，粒子の集団である場合の例として，ごく低いエネルギーの電子が水素原子により弾性散乱される問題を取り上げよう。試験関数としては

$$\Psi^{\mathrm{t}}(\boldsymbol{r}_1,\ \boldsymbol{r}_2)=\phi^{\mathrm{t}}(\boldsymbol{r}_1,\ \boldsymbol{r}_2)\varphi_0(\boldsymbol{r}_2) \tag{21}$$

の形のものを考えよう。φ_0 は 1s 状態にある水素原子の波動関数，ϕ^{t} は入射電子 1 の波動関数に対する試験関数である。もし ϕ^{t} が $\boldsymbol{r}_1$ だけの関数ならば，入射電子 1 は原子内電子 2 がいまどこにいるかによらず平均の場の中で運動することになり，B-1 の扱いに戻ってしまう。現実の原子衝突では入射電子の作る電場によって原子が分極するはずである(6-2)。それを取り入れるために $\boldsymbol{r}_2$ の位置が ϕ^{t} の中に入れてあり，$\boldsymbol{r}_2$ の位置によって 1 の電子の運動に違いが生ずるという形にしてある。もちろん $\Psi=\phi\times\varphi_0$ と書いたときの φ_0 の方に $\boldsymbol{r}_1$ の座標を入れてもよいわけであるが，ここでは変分パラメターをすべて ϕ^{t} に含めるとり方で話を進めよう。このような Ψ を改めて水素原子の固有関数 $\varphi_\alpha(\boldsymbol{r}_2)$ で展開すると，一般には φ_0 以外に励起状態もまざっていることがわかるであろう。

さて入射エネルギーが十分低く，s 波だけが散乱されるとすると ϕ^{t} としては漸近的に

$$\phi^{\mathrm{t}} \xrightarrow{r_1\to\infty} (\sin kr_1+\lambda_{\mathrm{t}}\cos kr_1)/r_1 \tag{22}$$

となるような部分波だけを考えておけばよい。前節にならって

$$\frac{\partial J}{\partial\lambda_{\mathrm{t}}}=-k,\quad \frac{\partial J}{\partial c_s}=0 \qquad (s=1,\ 2,\ \cdots,\ N) \tag{23}$$

によって ϕ^{t} に含まれるパラメター λ_{t}, c_1, c_2, $\cdots$, c_N をきめる。J は

$$J=\iint\Psi^{\mathrm{t}}(\boldsymbol{r}_1,\ \boldsymbol{r}_2)\left(-\frac{\hbar^2}{2m_{\mathrm{e}}}\nabla_1{}^2-\frac{\hbar^2}{2m_{\mathrm{e}}}\nabla_2{}^2-\frac{e^2}{r_1}-\frac{e^2}{r_2}+\frac{e^2}{r_{12}}-E\right)$$
$$\times\Psi^{\mathrm{t}}(\boldsymbol{r}_1,\ \boldsymbol{r}_2)d\boldsymbol{r}_1\,d\boldsymbol{r}_2 \tag{24}$$

で与えられ，r_{12} は 2 電子間の距離，E は全系のエネルギーである。Kohn の変方法により，このようにしてきめられたパラメターの値を代入したときの J の値から

$$\tan\eta_0\simeq k^{-1}J+\lambda_{\mathrm{t}} \tag{25}$$

によって位相のずれの近似値が得られる。

さらに一歩進めて電子交換まで考慮に入れて 2 電子について波動関数を対称化すると，試験関数は

$$\Psi^{\mathrm{t}}(\boldsymbol{r}_1,\ \boldsymbol{r}_2)=\phi^{\mathrm{t}}(\boldsymbol{r}_1,\ \boldsymbol{r}_2)\varphi_0(\boldsymbol{r}_2)\pm\phi^{\mathrm{t}}(\boldsymbol{r}_2,\ \boldsymbol{r}_1)\varphi_0(\boldsymbol{r}_1) \tag{26}$$

の形になる。±はそれぞれ2電子のスピンの反平行(一重項)・平行(三重項)に対応している。

最も簡単な試験関数の例は

$$\psi^{\mathrm{t}}(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2)=\frac{1}{r_1}[\sin kr_1+\{a+(b+cr_{12})e^{-r_1}\}(1-e^{-r_1})\cos kr_1] \quad (27)$$

のようなもので, a, b, c の三つが変分パラメター ($a=\lambda_{\mathrm{t}}$) である。これを用いて Massey と Moiseiwitsch(モイセイウィッチ) が行なった計算(1950)の結果を, のちに Schwartz(シュヴァルツ, 1961)がはるかに手のこんだ試験関数を用いて求めた結果とくらべたのが表 B・2 である。これを見ると, (26), (27) のような簡単な関数でもかなりのところまでやれることがわかるが, もちろんいつもそううまくいくと安心するわけにはいかないだろう。またこの表で一重項と三重項にかなりの差があることがわかるが, さらにこの表を表 B・1 とくらべてみると, 分極および電子交換の両作用によってきわめて大きな変化が生まれてくることがわかるであろう。

表 B・2

ka_0	η_0^+(一重項)		η_0^-(三重項)	
	M and M†	Schwartz	M and M	Schwartz
0.1	2.484	2.553	2.909	2.939
0.2	2.003	2.067	2.680	2.717
0.3	1.649	1.696	2.447	2.500
0.4	1.425	1.415	2.248	2.294
0.6	—	1.041	1.909	1.933
0.8	0.857	0.886	1.621	1.643

† (M and M は Massey and Moiseiwitsch の計算)

以上述べてきた変分法は, ある量の停留値を求めるという点で原子や分子の定常状態を求めるときに用いる変分法と似ている。ところで, 基底状態にある原子や分子のエネルギーを変分法で求めるとき, 用いた試験関数によって得られるエネルギー値の精度はさまざまであるが, いつも真の値の上限を与えている。衝突問題における変分計算でもなんらかの量の上限や下限がきまる場合があり, どのような変分法でどんな量の上下限がきまるかについて多くの研究がなされている。

変分法の使い方としてはさらにまったく違う目的のものがある。すなわち, 数値計算をしてある量の値を出すというのでなく, 変分法の考えを利

用して衝突の一般論を展開したり，各種の近似の基礎づけをやることである。たとえば電子と水素原子との衝突に対する微積分方程式 6 章の(17)で，無限に多い式を解くわけにはいかないということで通常有限なところでやめてしまう。それがどのような意味をもつのかをはっきりさせるために変分法の考えを使うことができる。6 章の(8)の形の有限項の和で波動関数を近似するとき，その形のもとで最善の $F_\alpha^\pm$ は何かというと，実は 6 章の(17)を有限数の式で打ち切ってその連立方程式を解いて得られる関数がそれであるということを変分法を用いて示すことができるのである。

C. 摂 動 論

C-1　原子分子の定常状態に対する摂動論

量子力学において変分法と並んでよく用いられる近似法に摂動論(Perturbation theory)がある。まず原子分子の定常状態の計算で，時間を含まない問題への適用についてこの方法のあらましを述べておく。

系のエネルギーを表わすハミルトニアンが

$$H = H_0 + H_1 \tag{1}$$

のように二つの部分に分けられ，H_0 だけについての固有値問題

$$H_0 \Psi_n^{(0)} = E_n^{(0)} \Psi_n^{(0)} \tag{2}$$

が比較的容易に解けてすべての固有関数 $\Psi_n^{(0)}$，固有値 $E_n^{(0)}$ がわかっているとする。H_1 が付加されることにより問題が著しく厄介になるが，幸いにもこの付加項はエネルギーに対する小さな補正と見ることができるとする。このような例は数多く存在し，そのとき摂動論がその威力を発揮する。H_0 は第 0 次ハミルトニアンとよび H_1 は H_0 にくらべて格段に小さい第 1 次の微小量とする。これを摂動項とよぶ。H_1 を含む固有値問題

$$H\Psi_n = (H_0 + H_1)\Psi_n = E_n \Psi_n \tag{3}$$

を解くにあたって，まず諸量を 0 次，1 次，さらに高次の量という具合に次数に応じて分類し，方程式を次数に応じて解くというのが基本的方針である。以下それを具体的にやってみる。このとき上式の H_1 を λH_1 と書いておき $(\lambda=1)$，以下 λ がかかっている量は 1 次の微小量，λ^2 がかかっていれば 2 次の微小量などと微小の程度を識別するのが便利である。H_1 が 1 より十分小さい無次元パラメターを因子として含めば，それを λ(このときは $\lambda \ll 1$)として諸量を λ で展開してもよい。いずれにしても未知の Ψ_n と E_n を前述のように次数の異なる部分に展開すれば

$$\Psi_n = \Psi_n^{(0)} + \lambda \Psi_n^{(1)} + \lambda^2 \Psi_n^{(2)} + \cdots \tag{4}$$

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \cdots \tag{5}$$

これらを(3)式に代入すると

$$(H_0 + \lambda H_1)(\Psi_n^{(0)} + \lambda \Psi_n^{(1)} + \lambda^2 \Psi_n^{(2)} + \cdots)$$
$$= (E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \cdots)(\Psi_n^{(0)} + \lambda \Psi_n^{(1)} + \cdots)$$

ここで $\lambda^0, \lambda^1, \lambda^2, \cdots$ の次数ごとに左右両辺を等しいとおくと，第0次の式は(2)式と同じになり，以下

第1次　$$H_0 \lambda \Psi_n^{(1)} + \lambda H_1 \Psi_n^{(0)} = E_n^{(0)} \lambda \Psi_n^{(1)} + \lambda E_n^{(1)} \Psi_n^{(0)} \tag{6}$$

第2次　$$H_0 \lambda^2 \Psi_n^{(2)} + \lambda H_1 \lambda \Psi_n^{(1)} = E_n^{(0)} \lambda^2 \Psi_n^{(2)} + \lambda E_n^{(1)} \lambda \Psi_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} \Psi_n^{(0)} \tag{7}$$

などとなる。これらを順次解いて $\lambda \Psi_n^{(1)}$, $\lambda^2 \Psi_n^{(2)}$, …, $\lambda E_n^{(1)}$, $\lambda^2 E_n^{(2)}$, …を求めたとき，(4)，(5)式で与えられる和が収束すればそれらは求める(3)の解になるであろう。H_1 が本当に小さい付加項であれば，λ^1 または λ^2 までの計算をして，その先は十分小さいとして省略してしまうことが多い。

以下簡単のため $\Psi_n^{(0)}$ はすべて規格化されており，n の異なるものは互いに直交するとしよう。すなわち

$$\int \Psi_n^{(0)*} \Psi_m^{(0)} d\tau = \delta_{nm} \tag{8}$$

τ についての積分は系の内部座標すべてについての積分のつもりである。そこで(6)式中の未知関数 $\Psi_n^{(1)}$ を求めるために既知の $\Psi_m^{(0)}$ で展開する。

$$\lambda \Psi_n^{(1)} = \sum_m \lambda a_{nm} \Psi_m^{(0)} \tag{9}$$

これを(6)に代入すると(共通因子 λ を省略して)

$$\sum_m a_{nm} E_m^{(0)} \Psi_m^{(0)} + H_1 \Psi_n^{(0)} = E_n^{(0)} \sum_m a_{nm} \Psi_m^{(0)} + E_n^{(1)} \Psi_n^{(0)} \tag{10}$$

左から特定の $\Psi_m^{(0)*}$ をかけて積分することにより

$$a_{nm} E_m^{(0)} + \int \Psi_m^{(0)*} H_1 \Psi_n^{(0)} d\tau = E_n^{(0)} a_{nm} + E_n^{(1)} \delta_{nm} \tag{11}$$

ここで $m=n$ とおくと $E_n^{(1)}$ が求められる。すなわち

$$\lambda E_n^{(1)} = \int \Psi_n^{(0)*} \lambda H_1 \Psi_n^{(0)} d\tau \tag{12}$$

これは $\Psi_n^{(0)}$ 状態における H_1 の期待値(平均値)になっている。つぎに m が n に等しくないとすることにより

$$a_{nm} = \frac{1}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \int \Psi_m^{(0)*} H_1 \Psi_n^{(0)} d\tau \quad (m \neq n) \tag{13}$$

を得る。ここで得られた積分を以下$(H_1)_{mn}$と書こう。(13)式を出すとき$E_m^{(0)} \neq E_n^{(0)}$としている。もし第0次のハミルトニアンH_0の固有値の中に等しいものがある(縮退している)場合には，(13)式の分母が0になってしまうから別の取り扱いを考えなければならない。ここでは縮退なしとしておく。こうして第1次までの近似で

$$\Psi_n = \Psi_n^{(0)} + \sum_{m(\neq n)} \frac{1}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \lambda (H_1)_{mn} \Psi_m^{(0)} \tag{14}$$

が得られた。なお補正項の中の$\lambda a_{nn} \Psi_n^{(0)}$がまだ求められていなかったが，それは$\Psi_n$の規格化条件で決まる。ところで$\lambda$の1次までの近似では，規格化条件($|\Psi_n|^2$を積分して1になるという式)は

$$\lambda(a_{nn} + a_{nn}^*) = 0$$

になってしまうことが容易に示される。つまりa_{nn}は純虚数である。λの1次までの近似ではそのような微小項を加えておくことはΨ_nに絶対値1の位相因子をかけるのと同じになるから，それによって物理的内容に影響はない。位相因子の任意性を利用してa_{nn}が実数になるように選ぶことにすれば$a_{nn}=0$である。

(14)式により，摂動論が有用であるためには

$$\left| \frac{1}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \lambda (H_1)_{mn} \right| \ll 1 \tag{15}$$

でなければならないことを注意しておきたい。

つぎにλ^2の式(7)から第2次のエネルギー補正項$\lambda^2 E_n^{(2)}$を求めることを考える。再び未知関数$\Psi_n^{(2)}$を既知の$\Psi_m^{(0)}$で展開し

$$\lambda^2 \Psi_n^{(2)} = \sum_m \lambda^2 b_{nm} \Psi_m^{(0)} \tag{16}$$

とおいて(7)に代入する。このとき左辺で

$$H_0 \lambda^2 \Psi_n^{(2)} = \lambda^2 \sum_m E_m^{(0)} b_{nm} \Psi_m^{(0)}$$

$$\lambda H_1 \lambda \Psi_n^{(1)} = \lambda^2 \sum_m a_{nm} H_1 \Psi_m^{(0)}$$

であることに注意し，左から特定の$\Psi_l^{(0)*}$をかけて積分すると

$$\lambda^2 E_l^{(0)} b_{nl} + \lambda^2 \sum_m a_{nm} (H_1)_{lm} = \lambda^2 E_n^{(0)} b_{nl} + \lambda^2 E_n^{(1)} a_{nl} + \lambda^2 E_n^{(2)} \delta_{nl}$$

となる。ここで$l=n$とおくと，(13)を用いて(前述のように$a_{nn}=0$)

$$\lambda^2 E_n^{(2)} = \lambda^2 \sum_{m(\neq n)} \frac{1}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} (H_1)_{mn} (H_1)_{nm} = \lambda^2 \sum_{m(\neq n)} \frac{|(H_1)_{mn}|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \tag{17}$$

が導かれる。状態 n が基底状態であるとすると，すべての m に対し $E_m^{(0)}>E_n^{(0)}$ であるから，(17)で表わされるエネルギーの第2次補正量はいつも負になる。

ただし(17)を出すとき a_{nm} の公式(13)を用いているから，ここでも $E_n^{(0)}$ は他の第0次エネルギー固有値 $E_m^{(0)}$ のどれとも一致しないことを前提としている。もし $E_n^{(0)}$ と同じエネルギー値をもつ0次の関数が何個かあるときは，それらの波動関数の組に一次変換を施して得られる関数(つまり同じエネルギーをもつ状態の関数をまぜ合わせたもの)もまた(2)の解になっている。言いかえると，波動関数はここまでのところでは一義的に決まらない。この自由度を狭めるには，λH_1 まで含めた固有値問題をこの縮退状態群の範囲で解くのがよい。そうすると永年方程式とよばれる代数方程式が出てきてその解として固有値が決まることになるが，これ以上は立ち入らない(詳細は量子力学の教科書参照)。

ここでは(12)，(17)を用いて静電場の中に入れられた球対称中性原子(希ガス原子やアルカリ原子)のエネルギーが電場 $\boldsymbol{F}$ の強さと共にどう変化するかを見ることにしよう。原子核を座標原点としたときの原子内 i 番目の電子の位置ベクトルを $\boldsymbol{r}_i$ とすると，電場と原子の相互作用は

$$H_1=e\sum_i \boldsymbol{r}_i\cdot\boldsymbol{F} \tag{18}$$

と書かれる。e は素電荷(電子1個の電荷は $-e$)である。まず(12)を用いて第1次のエネルギー補正量を求めると，原子内電荷分布が球対称であることから予想されるように結果は0となる。そこで第2次補正へと進んで(17)を用いると F^2 に比例した負の補正が出てくる。これを $-(1/2)\alpha F^2$ とおくとき，$\alpha(>0)$ は原子の分極率とよばれるもので，6章(34)で与えられる。

つぎに2個の球対称中性原子が少し離れているときの相互作用を考えてみよう。両原子の原子核の相対位置ベクトルを $\boldsymbol{R}$ としよう。各原子内の電子のそれぞれの核から見た位置ベクトルを $\boldsymbol{r}_i^{(\mathrm{A})}$，$\boldsymbol{r}_j^{(\mathrm{B})}$ とすると(A，Bは二つの原子を区別するためのもの)，遠方での相互作用の主要部分は双極子・双極子相互作用

$$H_1=\frac{1}{R^3}\{\boldsymbol{D}_{\mathrm{A}}\cdot\boldsymbol{D}_{\mathrm{B}}-3(\boldsymbol{D}_{\mathrm{A}}\cdot\hat{\boldsymbol{R}})(\boldsymbol{D}_{\mathrm{B}}\cdot\hat{\boldsymbol{R}})\} \tag{19}$$

で与えられる。ただし，$\boldsymbol{D}_{\mathrm{A}}=-\sum_i e\boldsymbol{r}_i^{(\mathrm{A})}$，$\boldsymbol{D}_{\mathrm{B}}=-\sum_j e\boldsymbol{r}_j^{(\mathrm{B})}$ は各原子の瞬間的双極子モーメントで，$\hat{\boldsymbol{R}}$ はベクトル $\boldsymbol{R}$ 方向の単位ベクトル。この場合

も第1次補正(12)は0となり，第2次補正(17)が原子間力ポテンシャルの主要部分になるが，そこへ上の H_1 を代入すると，H_1 は R^{-3} に比例しているから，$\lambda^2E^{(2)}$ は R^{-6} に比例する引力ポテンシャルとなる。これが3章で述べた van der Waals 力に相当する。

C-2　原子分子の状態の時間変化を扱う摂動論

外力のない空間に置かれていた原子または分子に，ある瞬間から外力が働くようになるとか，電磁波がやってきて振動する電場磁場を感ずるようになるなどの場合には，原子分子の状態は時間と共に変わるものとなる。そのような問題でも，外力が十分小さければ摂動論を適用することができる。

例として原子分子による電磁波の吸収を扱った付録 A-4 の問題を考えると，波動関数の展開係数 $c_n(t)$ に対する方程式

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{dc_n}{dt}=\sum_m c_m e^{i\omega_{nm}t}V_{nm} \tag{20}$$

を解く必要があった。ここで V_{nm} を1次の微小量と考え，c_n を0次，1次，2次，…の部分に分け，それらをつぎつぎに求めていく。今回は前節で用いたパラメター λ はやめて

$$c_n=c_n^{(0)}+c_n^{(1)}+c_n^{(2)}+\cdots \tag{21}$$

と書き $c_n^{(k)}$ は k 次の微小量とする。時間変化のない場合と同様，(21)を(20)に代入し，左右両辺で同じ次数の項が互に等しいとする。第0次の式は

$$\frac{dc_n^{(0)}}{dt}=0,\qquad c_n^{(0)}=\text{定数} \tag{22}$$

となり，その具体的な値は初期条件によって決められる。つぎに第1次の式は

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{dc_n^{(1)}}{dt}=\sum_m c_m^{(0)}e^{i\omega_{nm}t}V_{nm} \tag{23}$$

となるが，右辺は既知関数となっているから，これを時間 t で積分して $c_n^{(1)}$ を求めることができる。この方針で付録 A-4 の一連の式が導かれている。

C-3　衝突問題に対する摂動論

衝突現象は本来時間と共に進行するものであるが，2章(62)式のあとで

述べ本書の大部分でもそうなっているように，定常流の問題に還元して時間によらない式を扱うことが多い。この場合も小さな相互作用を含む散乱問題を解くにあたっては，そのポテンシャルを1次の微小量とみて摂動論を用いることができる。その代表的な例は **4-2** で扱った Born 近似である。

一方，重い粒子同士の衝突では，相対運動を古典的に扱い，各粒子の内部にある電子や核が時間的に変化する外力を感ずるとして各種非弾性衝突の断面積を求めることがある。相互作用が小さければここでも摂動論が使える。**7-1** の衝突径数法でそのような例が見られる。

文　献

読者の中には物理学を専門としない人も多いことを予想し，本書では高度に数学を用いることを避け，また量子力学の導入や原子分子の定常状態などについてページをさくなどの注意を払った。肝心の原子衝突に関してはかなり話題をしぼらざるをえなかったが，衝突現象の性格について大体のところをつかんでいただけたかと思う。本文中では文献をいちいち挙げなかったので，さらに詳しく調べたい読者のために，一般的な参考文献若干と本文中で名前を挙げた仕事の原論文を示しておくことにする。記録散逸のため一部のデータの出典など今回明記できなかったものが少しあることをご容赦頂きたい。

まず，原子衝突全般にわたるものとしては

（1） N. F. Mott and H. S. W. Massey: *Theory of Atomic Collisions*, 3rd ed. (Oxford University Press, 1965)；日本語訳は高柳・市川・島村共訳「新版　衝突の理論」(4分冊)(吉岡書店，1975-77)

（2） H. S. W. Massey, E. H. S. Burhop and H. B. Gilbody: *Electronic and Ionic Impact Phenomena*, 2nd ed. (Oxford University Press)
vol. I, Collision of electrons with atoms (1969)
vol. II, Electron collisions with molecules and photoionization (1969)
vol. III, Slow collisions of heavy particles (1971)
vol. IV, Recombination and fast collisions of heavy particles (1974)
vol. V, Slow positron and muon collisions—and notes on recent advances (1974)

(1)は出版後かなり年月が過ぎたが，原子衝突理論の代表的教科書とされてきた本の第3版で，衝突の一般論，電子と原子の衝突などに重点がおかれている。分子関係の部分は余り多くない。(2)は各種衝突現象を実験的に研究する諸方法，主な結果，理論的解釈などが説明されている。理論については(1)で不十分であった項目が(2)で補足されている。このほか，原子衝突物理学の応用分野について以下の5冊が出ている。

（3） H. S. W. Massey, E. W. McDaniel and B. Bederson, eds., *Applied Atomic Collision Physics* (Academic Press)
Vol. 1　Atmospheric Physics and Chemistry (1982)
Vol. 2　Plasmas (1984)
Vol. 3　Gas Lasers (1982)
Vol. 4　Condensed Matter (1983)
Vol. 5　Special Topics (1982)

この他にも多数の本や総説が書かれているが，いちいち挙げきれないので，以下の数件を書いておくだけにしたい。

（4） S. Geltman, *Topics in Atomic Collision Theory* (Academic Press, 1969)
（5） B. H. Bransden, *Atomic Collision Theory* (Benjamin/Cummings Publ., 1983)
（6） G. Drukarev, *Collisions of Electrons with Atoms and Molecules* (Plenum, 1987) ロシヤ語からの英訳
（7） E. W. McDaniel, *Atomic Collisions, Electron and Photon Projectiles* (J. Wiley & Sons, 1989)
E. W. McDaniel, J. B. A. Mitchell and M. E. Rudd, *Atomic Collisions, Heavy Particle Projectiles* (J. Wiley & Sons, 1993)

このほかでは，Plenum Press から P. G. Burke and H. Kleinpoppen を編集者として Physics of Atoms and Molecules 分野の多くの本が双書として出ている。そのいくつかは以下で各章の文献として掲げる。また毎年1，2冊程度出ている

Advances in Atomic, Molecular and Optical Physics (Academic Press)

(数年前までは Optical という名称は入っていなかった)に有用な解説が多くのっている。西暦奇数年に開催されている International Conference on Physics of Electronic and Atomic Collisions や，偶数年に開催されている International Conference on Atomic Physics の招待講演を集めた集録にもすぐれた総合報告が多い。

原子分子のスペクトル，エネルギー準位や衝突断面積などのデータは個々の原著論文のほか

Atomic Data (vol. 1 (1969)-vol. 5 (1973))
Atomic Data and Nuclear Data Tables (vol. 12 (1973)-　)
Journal of Physical and Chemical Reference Data (vol. 1 (1972)-　)

などにしばしば掲載される。また核融合研究に関連して必要な原子分子データの収集，評価，検索・利用に便利な形での蓄積が，日本では核融合科学研究所などで，行われている。

以下各章ごとの参考文献やデータの出典，引用した研究の原論文の所在などを挙げることにする。

第1章

図のデータ出典は

1.2 図：He, Ne, Ar は J. C. Nickel, K. Imre, D. F. Register and S. Trajmar, J. Phys. **B18**, 125 (1985)；N_2 は R. E. Kennerly, Phys. Rev. **A21**, 1876 (1980)；O_2 は A. Zecca, R. S. Brusa, R. Grisenti, S. Oss, C. Szmytkowski, J. Phys. **B19**, 3353 (1986)；H_2 は R. K. Jones, Phys. Rev. **A31**, 2898 (1985)
1.3 図：KI, CsC1 は B. Jaduszliwer, A. Tino, B. Bederson, Phys. Rev. **A30**, 1269 (1984)：Hg は K. Jost and B. Ohnemus, Phys. Rev. **A19**, 641 (1979)；Na は A. Kasdan, Th. M. Miller, B. Bederson, Phys. Rev. **A8**, 1562 (1973)

1.6 図：E. N. Lassettre, A. Skerbele, M. A. Dillon and K. J. Ross, J. Chem. Phys. **48**, 5066 (1968)

1.7 図：D. Rapp and P. Englander- Golden, J. Chem. Phys. **43**, 1464 (1965)

1.8 図：B. Adamczyk, A. J. H. Boerboom, B. L. Schram & J. Kistemaker, J. Chem. Phys. **44**, 4640 (1966)

第 2 章

球対称ポテンシャルによる弾性散乱については前述の一般的参考書をはじめ，多くの量子力学の教科書でも説明されているように思う。

2.3 図：K. Jost, P. G. F. Bisling, F. Eschen, M. Felsmann and L. Walter, International Conference on Physics of Electronic and Atomic Collisions (Berlin, 1983), Book of Abstracts p. 91

第 3 章

分子線散乱の理論および実験については，

H. Pauli and J. P. Toennies, Adv. Atom. Mol. Phys. **1**, 195 (1965)

R. B. Bernstein, *Molecular Beams*, J. Ross, ed., p. 75 (Interscience, 1966)

などのくわしい総合報告がある。なお，分子間力については

J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss and R. B. Bird, *Molecular Theory of Gases and Liquids* (John Wiley, 1964)

H. Margenau and N. R. Kestner, *Theory of Intermolecular Forces* (Pergamon Press, 1969)

G. C. Maitland, M. Rigby, E. B. Smith and W. A. Wakeham, *Intermolecular Forces* (Oxford Science Publ., 1981)

I. G. Kaplan, *Theory of Molecular Interactions* (translated from Russian) (Elsevier, 1986)

などの参考書がある。この章の図の出典は

3.3 図：R. B. Bernstein and J. T. Muckerman, Adv. Chem. Phys. XII ("Intermolecular forces"), J. O. Hirschfelder, ed. (Interscience, 1967) p. 389

3.5 図：R. B. Bernstein, J. Chem. Phys. **33**, 795 (1960)

3.6 図：R. Helbing u. H. Pauly, Z. f. Physik **179**, 16 (1964)

3.7 図：D. Beck, J. Chem. Phys. **37**, 2884 (1962)

3.8 図：E. Hundhausen u. H. Pauly, Z. Naturforschg. **19a**, 810 (1964)

3.9 図：E. Hundhausen u. H. Pauly, Z. f. Physik **187**, 305 (1965)

3.10 図：W. Neumann and H. Pauly, J. Chem. Phys. **52**, 2548 (1970)

3.11 図：H. Pauly and J. P. Toennies, Adv. Atom. Mol. Phys. **1**, 195 (1965)

3.12 図：E. F. Greene and J. Ross, Science **159**, 587 (1968)

第4章

衝突一般論については，一般的参考書を見て頂きたい。ひずみ波法については Massey たちがはじめに提案したものと違う考え方のものがいろいろ出てきているので，例えば

Y. Itikawa, Phys. Rept. **143**, 69 (1986)

を参照。また Glauber 近似については

R. J. Glauber, Lectures in Theoretical Physics **1**, 315 (1959)

E. Gerjuoy and B. K. Thomas, Rep. Prog. Phys. **37**, 1345 (1974)

を参照。

第5章

Born 近似については，1930 年の H. A. Bethe の論文が最初の詳細な研究であるが，その後の研究を含めた

M. Inokuti, Rev. Mod. Phys. **43**, 297 (1971) [追加・補足が M. Inokuti, Y. Itikawa and J. E. Turner, Rev. Mod. Phys. **50**. 23 (1978) にある]

を参照するとよい。電子衝突による原子励起の理論と実験については

B. L. Moiseiwitsch and S. J. Smith, Rev. Mod. Phys. **40**, 238 (1968)

に初期の研究がまとめられている。電離の理論については

M. R. H. Rudge, Rev. Mod. Phys. **40**, 564 (1968)

R. K. Peterkop, *Theory of Ionization of Atoms by Electron Impact* (translated from Russian, Colorado Associated University Press, 1977)

電離の実験や分子の電離も含めたものとしては

T. D. Mark and G. H. Dunn, eds., *Electron Impact Ionization*, (Springer, 1985)

がある。

5.5 節の電子と分子イオンの解離再結合については国際会議集録の一つとして

J. Brian, A. Mitchell, S. L. Guberman, *Dissociative Recombination: Theory, Experiment and Applications* (World Scientific, 1989)

が出ている。

この章で示したデータの出典は

5.1 表：L. C. Green, P. P. Rush & C. D. Chandler, Astrophys. J. suppl. **3**, 37 (1957), M. Inokuti, Argonne Nat. Lab. Radiological Physics Division, Annual Report (July 1965 through June 1966) (1966)

5.1 図：Y.-K. Kim and M. Inokuti, Phys. Rev. **175**, 176 (1968); Phys. Rev. **184**, 38 (1969)

5.2 図：K. L. Bell, D. J. Kennedy and A. E. Kingston, J. Phys. **B2**, 27 (1969)

5.3 図：M. Inokuti and Y.-K. Kim, Phys. Rev. **186**, 100 (1969)

5.4 図：主として以下の文献によった。全断面積および弾性散乱については D. F. Register, S. Trajmar and S. K. Srivastava, Phys. Rev. **A21**, 1134 (1980)，電離については K. L. Bell, H. B. Gilbody, J. G. Hughes, A. E. Kingston and F. J. Smith, J. Phys. Chem. Ref. Data **12**, 891 (1983)，励起

については F. J. de Heer, R. Hoekstra, A. E. Kingston, H. P. Summers, Nuclear Fusion suppl. **3**, 19 (1992). なお，光学的許容遷移については JPL グループ(S. Trajmar たち)による詳細な測定がある(Phys. Rev. **A45**, 1602, 1625 (1992)；Z. Phys. **D22**, 457 (1992)).

5.5 図：中崎忍氏(宮崎大)のご好意により提供して頂いた。

5.6 図：電子衝突励起・電離は 5.4 図と同じ文献。陽子衝突励起・電離のデータ出典は 7.1 図と同じ。

このほか，5.3 節の文中で引用した文献は

W. Lotz, Z. Physik, **206**, 205 (1967)(電離断面積の経験式)

C. B. Opal, W. K. Peterson, and E. C. Beaty, J. Chem. Phys. **55**, 4100 (1971)；C. B. Opal, E. C. Beaty and W. K. Peterson, Atomic Data **4**, 209 (1972)

G. H. Wannier, Phys. Rev. **90**, 817 (1953) [see also Phys. Rev. **100**, 1180 (1955)(電離の threshold law)

A. R. P. Rau, Phys. Rev. **A4**, 207 (1971)；see also Rau, Phys. Rept. 110, 369 (1984)(電離の threshold law)

R. Peterkop, J. Phys. **B4**, 513 (1971)(電離の threshold law)

第 6 章

低エネルギー電子衝突，とくに原子との衝突での共鳴現象についての解説は，この話題が原子衝突研究の中心問題のひとつであった 1960 年代に多く書かれている。たとえば

K. Smith, Rep. Prog. Phys. **29**, part 2, 373 (1966)

P. G. Burke, Adv. Atom. Mol. Phys. **4**, 173 (1968)など

分子との共鳴散乱(解離付着，解離再結合など)については第 8 章の項参照。

6.1 節で引用した文献は

J. R. Oppenheimer, Phys. Rev. **32**, 361 (1928)(Born-Oppenheimer 近似)

V. I. Ochkur, JETP USSR **45**, 736 (1963)；Sov. Phys. JETP **18**, 503 (1964)(Ochkur 近似)

M. R. H. Rudge, Proc. Phys. Soc. **85**, 607 (1965)(Ochkur-Rudge 近似)

第 7 章

ポテンシャル曲線交差ある場合の Landau-Zener 公式などに関する初期の文献は

L. Landau, Phys. Z. Sowjet. **1**, 88；**2**, 63 (1932)

C. Zener, Proc. Roy. Soc. **A137**, 696 (1932)

E. E. Nikitin, Optics and Spectrosc. **11**, 246 (1961)；**13**, 431 (1962)；**18**, 431 (1965)など

これらの問題については日本語の解説

高柳和夫，日本物理学会誌 **21**，626(1966)

中村宏樹，日本物理学会誌 **41**, 413(1986)
がある。Landau-Zener 理論の改良・拡張については
C. Zhu and H. Nakamura, J. Chem. Phys. **97**, 1892, 8497 (1992) ; **98**, 6208 (1993) ; **101**, 10630(1994) ; **102**, 7448(1995)
7.1 図のデータ出所は
電荷移行：R. Hoekstra, H. P. Summers and F. J. de Heer, Nucl. Fusion suppl. **3**, 63 (1992)
励起：F. J. de Heer, R. Hoekstra and H. P. Summers, 同誌 **3**, 47(1992)
電離：M. E. Rudd, Y. K. Kim, D. H. Madison and J. W. Gallagher, Rev. Mod. Phys. **57**, 965 (1985)
7.1 節で引用した衝突径数法関係の文献は
J. W. Frame, Proc. Cambridge Phil. Soc. **27**, 511 (1931)
N. F. Mott, Proc. Cambridge Phil. Soc. **27**, 553 (1931)
B. L. Moiseiwitsch, Proc. Phys. Soc. **87**, 885 (1966)
A. V. Vinogradov, Opt. i Spektroskopiya **22**, 663 (1967) ; Opt. & Spectry. **22**, 361 (1967)
7.3 節の電荷移行で引用した文献は
N. Toshima, J. Phys. Soc. Japan **46**, 927, 1295 (1979)
R. M. Drisko, thesis (Carnegie Inst. Tech., 1955)
D. Rapp and W. E. Francis, J. Chem. Phys. **37**, 2631 (1962)；なおこの論文には計算の間違いがあり D. P. Dewangan, J. Phys. **B6**, L 20 (1973) が修正している。
O. B. Firsov, JETP USSR **21**, 1001 (1951) (in Russian)
T. Holstein, J. Phys. Chem. **56**, 832 (1952)
U. Fano and W. Lichten, Phys. Rev. Letters **14**, 627 (1965)

第8章

電子・分子衝突に関しては
I. Shimamura and K. Takayanagi, eds., *Electron-Molecule Collisions* (Plenum, 1984)
で初期の仕事をはじめとして，その後の主要な問題が広くとりあげられている。また，次の 2 冊にも関連する多くのすぐれた総合報告がのっている。
L. G. Christophorou, ed., *Electron-Molecule Interaction and Their Applications*, vol. 1 and 2 (Academic Press, 1984)
8.1 図：K. J. Miller and M. Krauss, J. Chem. Phys. **47**, 3754 (1967)
8.3 図：W. Benesch, J. T. Vanderslice, S. G. Tilford & P. G. Wilkinson, Astrophys. J. **143**, 236 (1966)
8.6 図：D. Rapp, T. E. Sharp and D. D. Briglia, Phys. Rev. Letters **14**, 533 (1965)
G. J. Schulz and R. K. Asundi, Phys. Rev. **158**, 25 (1967)
8.8 図：L. G. Christophorou and J. G. Carter, Chem. Phys. Letters **2**, 607

(1968)
8.10 図の出典のうち，水素分子の回転励起については
0 → 2 (E) R. W. Crompton, D. K. Gibson, A. I. McIntosh, Austral. J. Phys. **22**, 715 (1969)
(T) S. Hara, J. Phys. Soc. Japan **27**, 1592 (1969)
1 → 3 (E) D. K. Gibson, Austral. J. Phys. **23**, 683 (1970)
(E) F. Linder and H. Schmidt, Z. Naturforschg. **26a**, 1603 (1971)
HCl の回転励起については
0 → 1 (T) Y. Itikawa and K. Takayanagi, J. Phys. Soc. Japan **26**, 1254 (1969) (E は実験，T は理論)
8.11 図：F. Linder and H. Schmidt, Z. Naturforschg. **26a**, 1617 (1971)
8.3-5 節で引用した文献は
E. Gerjuoy and S. Stein, Phys. Rev. **97**, 1671; **98**, 1848 (1955)
K. Takayanagi, Rep. Ionosphere & Space Res. in Japan **19**, 1 (1965)
H. S. W. Massey, Proc. Cambridge Phil. Soc. **28**, 99 (1931)
K. Takayanagi, J. Phys. Soc. Japan **21**, 507 (1966)
G. J. Schulz, Phys. Rev. **135**, A 988 (1964)
D. M. Chase, Phys. Rev. **104**, 838 (1956)
Yu. D. Oksyuk, JETP USSR **49**, 1261 (1965), Sov. Phys. JETP **22**, 873 (1966)
K. Takayanagi, Prog. Theor. Phys. suppl.. No. 40, 216 (1967)
S. Hara, J. Phys. Soc. Japan **27**, 1592 (1969)
I. Shimamura, Symposium on Electron-Molelcule Collisions (at Univ. of Tokyo, 1979) Book of Invited Papers (eds. I. Shimamura and M. Matsuzawa) pp. 13-30; Chem. Phys. Letters **73**, 328 (1980) see also *Electron-Molelcule collisions*, Chapter 2

第 9 章

分子衝突については，初期の仕事については筆者の書いた
K. Takayanagi, Prog. Theor. Phys. suppl. No. 25, 1 (1963)
K. Takayanagi, Adv. Atom. Mol. Phys. **1**, 149 (1965)
が詳しく，その後の発展については
W. H. Miller, ed., *Dynamics of Molecular Collisions*, part A and B (Plenum, 1976)
R. B. Bernstein, ed., *Atom-Molecule Collision Theory*: A Guide for the Experimentalist (Plenum Press, 1979)
が化学反応のある場合も含めて詳しい。いろいろな近似計算法を要約したものとしては
A. S. Dickinson, Computer Phys. Commun. **17**, 51 (1979)
がある。
この章での引用は

J. M. Jackson and N. F. Mott, Proc. Roy. Soc. **A137**, 703 (1932)
K. Takayanagi, Prog. Theor. Phys. **8**, 111 (1952 a)；**8**, 497 (1952 b)
T. P. Tsien and R. T. Pack, Chem. Phys. Letters **6**, 54, 400 (1970)；**8**, 579 (1971)
D. Secrest, J. Chem. Phys. **59**, 710 (1975)
図については
9.3図：T. E. Sharp and D. Rapp, J. Chem. Phys. **43**, 1233 (1965)
9.7図：J. T. Yardley, J. Chem. Phys. **50**, 2464 (1969)
9.8図，9.9図：R. C. Millikan and D. R. White, J. Chem. Phys. **39**, 3209 (1963)
9.8図：D. J. Miller and R. C. Millikan, J. Chem. Phys. **53**, 3384 (1970)

第10章

衝突現象としての化学反応についても多くの著書があるが理論的な仕事を網羅しているものとしては

M. Baer, ed., *Theory of Chemical Reaction Dynamics*, vol. I-IV (CRC Press, 1985)

なお，初期の理論と1980年頃までの主要文献を挙げたものに

高柳和夫，分子科学講座第7巻「化学反応の電子論」(長倉三郎編)第2章 (共立出版，1986)

がある。

この章の(8)(9)式の出典は

J. O. Hirschfelder, J. Chem. Phys. **9**, 645 (1941)

そのほかの引用は

E. Wigner, J. Chem. Phys. **5**, 720 (1937)；**7**, 646 (1939)
see also J. C. Keck, J. Chem. Phys. **29**, 410 (1958)；**32**, 1035 (1960)
N. C. Blais and D. L. Bunker, J. Chem. Phys. **37**, 2713 (1962)；**39**, 315 (1963)
D. L. Bunker and N. C. Blais, J. Chem. Phys. **41**, 2377 (1964)
L. M. Raff, J. Chem. Phys. **44**, 1202 (1966)
P. E. Charters and J. C. Polanyi, Disc. Faraday Soc. **33**, 107 (1962)
C. Polanyi, J. Chem. Phys. **31**, 1338 (1959)；J. Quantit. Spectrosc. Radiat. Transfer **3**, 471 (1963)；Appl. Optics, suppl. **2**, 109 (1965)
K. Takayanagi, J. Phys. Soc. Japan **45**, 976 (1978)
K. Sakimoto, J. Phys. Soc. Japan **48**, 1683 (1980)
K. Sakimoto and K. Takayanagi, J. Phys. Soc. Japan **48**, 2076 (1980)
10.2，10.3図：R. N. Porter and M. Karplus, J. Chem. Phys. **40**, 1105 (1964)
10.8図：K. Takayanagi，既出(1978)

付録Bで引用したものは

H. S. Massey and B. L. Moiseiwitsch, Phys. Rev. **78**, 180 (1950)
C. Schwartz, Phys. Rev. **124**, 1468 (1961)

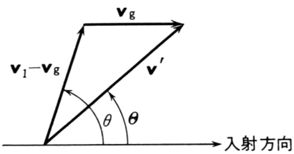
演習問題略解

演習問題 1.

1. L系で入射粒子1の速度を v_1, 散乱後の速度を v_1' とする。重心速度は

$$v_g=\frac{m_1}{m_1+m_2}v_1$$

である。C系での粒子1の入射速度は v_1-v_g であり，弾性散乱の場合はこの座標系で速度の向きが変わっても大きさは変わらないので，右図のような速度ベクトル間の関係が得られ



$$\tan\Theta=\frac{(v_1-v_g)\sin\theta}{v_g+(v_1-v_g)\cos\theta}=\frac{m_2\sin\theta}{m_1+m_2\cos\theta}$$

2. ほぼ同じ質量の粒子の衝突なので相対運動のエネルギーは入射 α 粒子のエネルギーの半分である。したがっておよそ 49.16 eV 以上でないと電離は起こらない。

3. (30), (39) で $\sigma_r(v)=\pi(R_A+R_B)^2$ とおけばよい。v に関する積分を実行すると単位体積，単位時間あたりの衝突数は

$$2n_An_B(R_A+R_B)^2\left(\frac{2\pi\kappa T}{\mu}\right)^{1/2}$$

4. (39) で $\sigma_r(v)=\pi(R_A+R_B)^2\,P\ (E\geq E_a)$, $=0\ (E<E_a)$ とおけばよい。

$$k=2(R_A+R_B)^2\left(\frac{2\pi\kappa T}{\mu}\right)^{1/2}P\cdot\left(1+\frac{E_a}{\kappa T}\right)\exp\left(-\frac{E_a}{\kappa T}\right)$$

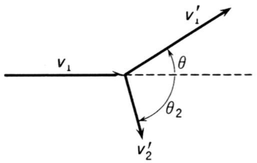
演習問題 2.

1. 右図のようにL系での速度ベクトルと散乱角をえらぶ。運動量保存の式

$$m_1\boldsymbol{v}_1'=m_1\boldsymbol{v}_1-m_2\boldsymbol{v}_2'$$

を平方したものと，エネルギー保存の式

$$m_1\boldsymbol{v}_1^2=m_1\boldsymbol{v}_1'^2+m_2\boldsymbol{v}_2'^2$$



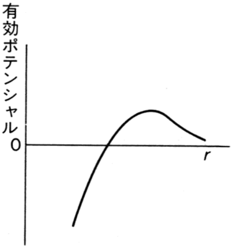
とから v_1' を消去して v_2' を v_1 と $\cos\theta_2$ の関数として求めると，

$$v_2'=\frac{2m_1}{m_1+m_2}v_1\cos\theta_2 \qquad \therefore\quad \Delta E=\frac{1}{2}m_2v_2'^2=E_1\frac{4m_1m_2}{(m_1+m_2)^2}\cos^2\theta_2$$

$$\leq E_1\frac{4m_1m_2}{(m_1+m_2)^2}$$

第二の質問の答は，v_1' を v_1 と θ_1 の関数として求め，それが実数であるという条件から出すことができる。

2. 陽子が原子の場所に作る電場は e/r^2, それによって生みだされる原子の電気双極子モーメントは $p=\alpha e/r^2$. それによって陽子の場所にできる電場の強さは $2p/r^3=2\alpha e/r^5$. これを用いて陽子が無限遠から r まで近づくときの位置のエネルギー変



化を求めればよい。次にこの分極力のポテンシャルに遠心力ポテンシャル Eb^2/r^2 を加えたものは，一般に右図のように極大をもつ。山の高さは $E^2b^4/2\alpha e^2$ であることが示される。これがEより大きいと近づいた陽子は山の外ではねかえされ，Eより小さいとずっと内部まではいり込める。逆にEを固定してbを変えたときその境目となるのは $E^2{b_c}^4/2\alpha e^2=E$ から $b_c=(2\alpha e^2/E)^{1/4}$.

3. たいていの力学の教科書に出ているので省略。

4. $\lambda=h/p=h/\sqrt{2mE}$ に数値を代入し，電子で 12.26 Å，陽子で 0.286 Å を得る。

5. 一般式は

$$\frac{1}{4}|f(\theta)+f(\pi-\theta)|^2+\frac{3}{4}|f(\theta)-f(\pi-\theta)|^2$$
$$=|f(\theta)|^2+|f(\pi-\theta)|^2-\frac{1}{2}\{f(\theta)f^*(\pi-\theta)+f^*(\theta)f(\pi-\theta)\}$$

ここに(106)から出てくる $f(\theta)=\dfrac{\alpha}{2k\sin^2\dfrac{\theta}{2}}\exp\left\{-2i\alpha\log\left(\sin\dfrac{\theta}{2}\right)\right\}\dfrac{\Gamma(1+i\alpha)}{\Gamma(1-i\alpha)}$ を入れて整理すれば，

$$\left(\frac{e^2}{m_e v^2}\right)^2\left[\frac{1}{\sin^4(\theta/2)}+\frac{1}{\cos^4(\theta/2)}-\frac{1}{\sin^2(\theta/2)\cdot\cos^2(\theta/2)}\cos\left\{\frac{2e^2}{\hbar v}\log\left(\tan\frac{\theta}{2}\right)\right\}\right]$$

演習問題 3.

1. 散乱角の小さなところでの公式 2 章の(12)を見るとbは $E\theta$ の関数になる。そこで $\theta q(\theta)\sin\theta=\theta\cdot b\dfrac{db}{d\theta}$ が $E\theta$ の関数であることは容易に示される。

2. 2-1 に示したように有効ポテンシャルは

$$V_{\mathrm{eff}}(R)=-\frac{C}{R^s}+E\frac{b^2}{R^2}$$

で与えられる。bは衝突径数。この関数の極大値がちょうどEに等しいようなbで入射すると，古典的な散乱角 2 章の(9)は $-\infty$ になる。つまり相手のまわりを無限にまわり続ける軌道にのる。($s=4$ の実例は演習問題 2. の 2. でも扱った)。極大値を求めるため $V_{\mathrm{eff}}(R)$ をRで微分して 0 とおき

$$R=R_{\mathrm{m}}\equiv\left(\frac{sC}{2Eb^2}\right)^{\frac{1}{s-2}}$$

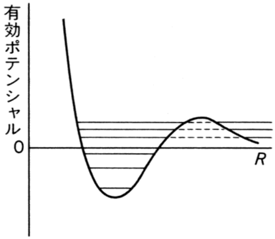
を得る。ポテンシャルの極大値 $V_{\mathrm{eff}}(R_{\mathrm{m}})$ がちょうど E に等しいという条件からbを求めると

$$b=b_c\equiv\left(\frac{s}{s-2}\right)^{\frac{s-2}{2s}}\cdot\left(\frac{sC}{2E}\right)^{\frac{1}{s}}\equiv\frac{\beta}{E^{1/s}}$$

となり，Eが増せば適当なbの値は減少する。さて $R=R_0$ の内側に堅い核をおくと，$R_{\mathrm{m}}\geq R_0$ のときだけオービッティングが見られるから，入射エネルギーは

$$E\leq\left(\frac{sC}{2\beta^2}\right)^{\frac{s}{s-2}}\frac{1}{{R_0}^s}$$

与えられた E で $b>b_c$ と $b<b_c$ とで軌道の様子が著しく異なるのは演習問題 2. の 2. と同じである。量子力学に移るとトンネル効果が存在するために古典的な b_c と正確には対応しないが，ある角運動量 l_c を境に部分波がかなり変化する。l_c より少し上と少し下の部分波をくらべれば波動関数が(とくに近距離の部分で)著しく違うであろう。古典論と違う現象としては共鳴現象がある。すなわち，ポテンシャルの障壁から外へもれ出るのを仮想的に止めたとき(外側に ∞ のポテンシャル壁をおくなどして)，内側の谷にとびとびの定常状態準位ができることがある(引力が十分強ければ可能)。現実にはトンネル効果があるので，もし準位のエネルギーが正であるものがあれば壁を通して外側の散乱問題の波動関数につながる。内部の領域ではエネルギーがちょうど準位の一つと合致したときだけ波動関数が大きくなるので，衝突エネルギー E を変えていくときとびとびのエネルギー値付近で内部領域とよくつながって位相のずれも顕著に変化し，断面積にも特徴あるピークなどが見られることがある。これは **6-3** でさらに詳しく述べるポテンシャル共鳴になっている。



3. 途中の計算は省略。結果は

$$J_2 \simeq \frac{\pi a^{4/(s-1)}}{2^{(4s-8)/(s-1)}\Gamma\left(\frac{4}{s-1}\right)\sin\left(\frac{2\pi}{s-1}\right)}$$

$$J_3 \simeq \frac{\pi a^{2/(s-1)}}{2^{(2s-4)/(s-1)}\Gamma\left(\frac{2}{s-1}\right)\cos\left(\frac{\pi}{s-1}\right)}$$

$$J_4 \simeq \frac{\pi a^{4/(s-1)}}{2^{(3s-7)/(s-1)}\Gamma\left(\frac{4}{s-1}\right)\cos\left(\frac{2\pi}{s-1}\right)}$$

演習問題 4.

1. 衝突する2粒子の内部座標をそれぞれまとめて $\boldsymbol{r}_a$, $\boldsymbol{r}_b$ と書くと，(1)は

$$\left\{-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2+H_a(\boldsymbol{r}_a)+H_b(\boldsymbol{r}_b)+V(\boldsymbol{r}_a,\boldsymbol{r}_b,\boldsymbol{r})-E\right\}\Psi(\boldsymbol{r}_a,\boldsymbol{r}_b,\boldsymbol{r})=0$$

の形に拡張される。H_b は入射粒子の内部自由度に関するハミルトニアンである。(2)に相当する展開は，H_a の固有関数 $\varphi_\alpha(\boldsymbol{r}_a)$ と H_b の固有関数 $\chi_\lambda(\boldsymbol{r}_b)$ とについての2重の展開になる。

$$\Psi(\boldsymbol{r}_a,\boldsymbol{r}_b,\boldsymbol{r})=\sum_{\alpha,\lambda}F_{\alpha\lambda}(\boldsymbol{r})\varphi_\alpha(\boldsymbol{r}_a)\chi_\lambda(\boldsymbol{r}_b)$$

$F_{\alpha,\lambda}(\boldsymbol{r})$ の満たす基礎方程式は，(4)に相当して

$$(\nabla^2+k_{\alpha\lambda}^2)F_{\alpha\lambda}(\boldsymbol{r})=\sum_{\beta,\nu}U_{\alpha\lambda,\beta\nu}(\boldsymbol{r})F_{\beta\nu}(\boldsymbol{r})$$

となるが，ここで

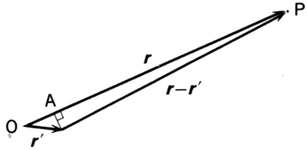
$$\hbar^2k_{\alpha\lambda}^2/2\mu=E-E_\alpha{}^{(a)}-E_\lambda{}^{(b)}$$

$$U_{\alpha\lambda,\beta\nu}(\boldsymbol{r})=\frac{2\mu}{\hbar^2}\iint\varphi_\alpha{}^*(\boldsymbol{r}_a)\chi_\lambda{}^*(\boldsymbol{r}_b)V(\boldsymbol{r}_a,\boldsymbol{r}_b,\boldsymbol{r})\varphi_\beta(\boldsymbol{r}_a)\chi_\nu(\boldsymbol{r}_b)\,d\boldsymbol{r}_a\,d\boldsymbol{r}_b$$

である。もちろん $E_\alpha^{(a)}$, $E_\lambda^{(b)}$ はそれぞれ φ_α 状態にある標的原子と χ_λ 状態にある入射粒子の内部エネルギーである。

以下 k_α, $\boldsymbol{F}_\alpha$ などの添字 α を (α, λ) という組でおきかえるだけで，本文中のほとんどの式がそのまま使え，同じ順序で議論を展開することができる。

2. $r\to\infty$ の極限を考える。一方，(27)式の積分に $V(\boldsymbol{r}')$ が含まれていることから，$\boldsymbol{r}'$ は実質的には限られた範囲の値しかとらない。そこで下図のように細長い三角形を考えることになる。



P 点を無限遠にもっていくと $\boldsymbol{r}$ と $\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'$ はほとんど平行になるから，

$$|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|\to r-\overline{\mathrm{OA}}=r-(\boldsymbol{r}'\cdot\hat{\boldsymbol{r}})$$

ただし，$\hat{\boldsymbol{r}}$ は $\boldsymbol{r}$ 方向の単位ベクトルである。これに k をかけ，$k\hat{\boldsymbol{r}}=\boldsymbol{k}$ の定義式を用いると(30)が出る。上記の式から

$$\frac{1}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}\longrightarrow\frac{1}{r-(\boldsymbol{r}'\cdot\hat{\boldsymbol{r}})}=\frac{1}{r}\left(1+\mathrm{O}\left(\frac{r'}{r}\right)\right)$$

であることは容易に理解されるだろう。

3. (42)式で，右辺の積分とそのすぐ前の指数関数を変形する。まず $\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'=\boldsymbol{r}''$ を積分変数にすると

$$\int\frac{\exp(ikr'')}{r''}\exp(-i\boldsymbol{k}_0\cdot\boldsymbol{r}'')\,V(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'')\,F(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'')\,d\boldsymbol{r}''$$

となる。(43)により，$ka\gg1$ としていることから，被積分関数は相互作用の作用範囲内ではげしく振動することがわかる。ただ，前方($\boldsymbol{r}''$ と $\boldsymbol{k}_0$ のなす角 $\theta\cong0$)でだけこの振動がなく，積分への寄与はもっぱらこの方向から出てくることになる。そこで，ゆっくり変る関数 $V(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'')F(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'')$ には $\theta=0$ の値を入れてしまう。ついで残りの被積分関数のうちまだ角度に依存している $\exp(-ikr''\cos\theta)$ を角座標 θ と φ で積分してしまう($\boldsymbol{k}_0$ の大きさは k であることに注意)。結果は

$$-\frac{2\pi}{ikr''}\left(e^{-ikr''}-e^{ikr''}\right)$$

となるが，この第 2 項は r'' の関数としてはげしく振動する被積分関数を与えるので第 1 項の寄与に比べて無視できて，結局(42)は

$$F(\boldsymbol{r})=1+\frac{\mu}{ik\hbar^2}\int_0^\infty dr''\,V(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'')\,F(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'')$$

となる。ただし V や F の中の $\boldsymbol{r}''$ は $\boldsymbol{k}_0$ 方向を向いているものとする。ここで $\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}''\to\boldsymbol{r}'$ によりもとの積分変数に戻り，$\boldsymbol{k}_0$ 方向に z 軸を選べば積分は $\boldsymbol{r}'$ の z 成分 z' についてのものになり

$$F(x,y,z)=1-\frac{i}{\hbar v}\int_{-\infty}^{z}dz'\,V(x,y,z')\,F(x,y,z')$$

これから，$z\to-\infty$ で $F\to 1$ であることがわかる。

この式を解くには一度微分してみるとよい。すると

$$\frac{\partial F}{\partial z}=-\frac{i}{\hbar v}V(x,y,z)F(x,y,z)$$

となるから，この式の解で $z\to-\infty$ で $F\to 1$ となるものを求めると，それが(44)になることは容易に知れる。

演習問題 5.

1．略

2．(13)から $k_0{}^2\sigma(0\to\alpha)$ を作る。まず $\langle|\varepsilon_{\alpha 0}|^2\rangle$ は初期状態での平均，終状態での和になっていることから，これに初期状態の統計的重み(縮退度) g_0 を掛けたものが 0，α の両状態について対称となることに注意する。つぎに(13)の積分の下限は励起のときは k_0-k_α であるが，一般の非弾性散乱では(2)のすぐ下の式で $\theta=0$ としたものに相当して $|k_0-k_\alpha|$ であることにも注意する。これらによって個別つり合いの式 1 章の(45)が成り立つことが容易に確かめられる。

3．略

4．弾性散乱の振幅を求めるには(1)で

$$k_0=k_\alpha,\quad U_{\alpha 0}(\boldsymbol{r})\to\frac{2\mu}{\hbar^2}V(\boldsymbol{r})$$

とおけばよい。ところが光学定理 2 章の(68)を確かめるために $\theta=0$ ($\boldsymbol{k}_0=\boldsymbol{k}_\alpha$) とおくと，Born 近似の散乱振幅は実数になってしまい 2 章の(68)の右辺は 0 になってしまう。一方左辺は散乱断面積で Born 近似においても一般には 0 でないから，結局光学定理は成り立たない。これは Born 近似が 1 次の摂動論であって，散乱によって入射波が弱められることを考慮に入れていないことを反映している。

5．2 章(70)式から $\dfrac{d^2u_l}{dr^2}+\left\{k^2-U(r)-\dfrac{l(l+1)}{r^2}\right\}v_l=0$ (A)

ここで U を 0 とおくと，u_l は自由粒子の波動関数(平面波)の部分波 $rj_l(kr)$ になる。

$$\frac{d^2}{dr^2}(rj_l(kr))+\left\{k^2-\frac{l(l+1)}{r^2}\right\}(rj_l(kr))=0 \qquad \text{(B)}$$

(A)に左から $rj_l(kr)$ をかけ，(B)に左から $u_l(r)$ をかけ，引き算をしてから r について 0 から∞まで積分すると

$$\left\{rj_l(kr)\frac{du_l}{dr}-u_l\frac{d}{dr}(rj_l(kr))\right\}\Bigg|_0^\infty-\int_0^\infty rj_l(kr)\,Uu_l dr=0$$

第 1 項で，$r=0$ では $rj_l(kr)$ も u_l も 0 であり，$r\to\infty$ ではそれぞれの漸近形

$$\frac{1}{k}\sin\left(kr-\frac{1}{2}l\pi\right),\qquad \frac{1}{k}\sin\left(kr-\frac{1}{2}l\pi+\eta_l\right)$$

が用いられることを考慮すれば

$$\frac{1}{k}\sin\eta_l=-\int_0^\infty rj_l(kr)\,Uu_l dr$$

が出る。ここで U に 2 章(70)の式を用いてポテンシャル $V(r)$ に戻せば求める公式になる。$V(r)$ が十分小さければ u_l は近似的に $rj_l(kr)$ とおけ，また η_l も

小さいはずだから $\sin\eta_l \cong \eta_l$

$$\eta_l \cong \frac{2\mu}{\hbar^2} k \int_0^\infty \{j_l(kr)\}^2 V(r) r^2 dr$$

演習問題 6.

1． 強さ $\boldsymbol{F}$ の静電場の中に原子という荷電粒子の系をおくとき，ハミルトニアンに加わる項は

$$v \equiv -e\boldsymbol{F}\cdot\sum_j \boldsymbol{r}_j$$

である。ただし $\boldsymbol{r}_j$ は j 番目の電子の(原子核に相対的な)位置ベクトル。この v を摂動項としてその行列要素 $v_{\beta 0}$ を2次の摂動論(付録C-1参照)によるエネルギー変化の公式

$$\varDelta E = -\sum_{\beta\neq 0} \frac{|v_{\beta 0}|^2}{E_\beta - E_0}$$

に代入し，この $\varDelta E$ を $-\frac{1}{2}\alpha F^2$ に等しいとおくと(34)が求められる。

2． 三つの電子のスピン角運動量を $\hbar$ を単位にして $\boldsymbol{s}_1$, $\boldsymbol{s}_2$, $\boldsymbol{s}_3$ とすると，全スピンは

$$\boldsymbol{S} = \boldsymbol{s}_1 + \boldsymbol{s}_2 + \boldsymbol{s}_3$$

で与えられる。$\boldsymbol{S}$ の大きさを表わす量子数 S が 1/2 であるということは，$\boldsymbol{S}^2$ をいま問題となっているスピン関数に作用させたとき，同じ関数の $\frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right)$ 倍になることである。これを確かめるには

$$\boldsymbol{S}^2 = (s_{1x}+s_{2x}+s_{3x})^2 + (s_{1y}+s_{2y}+s_{3y})^2 + (s_{1z}+s_{2z}+s_{3z})^2$$

をスピン関数に作用させたとき，s_{lx}, s_{ly}, s_{lz} がそれぞれ $\alpha(\sigma_l)$, $\beta(\sigma_l)$ に関して付録A-2の(19), (21)のように作用することを用いて直接計算すればよい。

$$z\text{成分}\qquad S_z = s_{1z} + s_{2z} + s_{3z}$$

についても同様である。この場合は問題のスピン関数の各項が α 二つと β 一つの積の形をしていることから，合成スピンの z 成分が $+1/2$ であることを容易に知ることができる。

3． (23)から

$$g_{\alpha_0}^{\mathrm{BO}} = -\frac{2m_{\mathrm{e}}}{4\pi\hbar^2}\cdot e^2 \iint e^{-i\boldsymbol{k}_\alpha\cdot\boldsymbol{r}_1} \varphi_\alpha{}^*(\boldsymbol{r}_2)\left(-\frac{e^2}{r_2}+\frac{e^2}{r_{12}}\right)\varphi_0(\boldsymbol{r}_1) e^{i\boldsymbol{k}_0\cdot\boldsymbol{r}_2} d\boldsymbol{r}_1\, d\boldsymbol{r}_2$$

ここで

$$I(\boldsymbol{r}_1) \equiv \int \varphi_\alpha{}^*(\boldsymbol{r}_2)\frac{1}{r_{12}} e^{i\boldsymbol{k}_0\cdot\boldsymbol{r}_2} d\boldsymbol{r}_2$$

という積分を考える。$\boldsymbol{r}_2$ についての積分は全空間についての積分なので，座標原点を $\boldsymbol{r}_1$ に移し，$\boldsymbol{r}_{21} \equiv \boldsymbol{r}_2 - \boldsymbol{r}_1$ について積分することにする。もちろん $|\boldsymbol{r}_{21}| = r_{12}$ である。すると

$$I = e^{i\boldsymbol{k}_0\cdot\boldsymbol{r}_1} \iiint \varphi_\alpha{}^*(\boldsymbol{r}_1+\boldsymbol{r}_{21}) e^{i\boldsymbol{k}_0\cdot\boldsymbol{r}_{21}} r_{21}\, dr_{21} \sin\theta' d\theta' d\varphi'$$

ただし極座標 θ', φ' は $\boldsymbol{k}_0$ 方向を極軸方向としてえらんでおく。ここで φ' での積分を

$$\int \varphi_\alpha{}^*(\boldsymbol{r}_1+\boldsymbol{r}_{21})d\varphi' \equiv \psi_\alpha(\boldsymbol{r}_1, x, r_{21}), \qquad x=\cos\theta'$$

とおく。Iをまずxにつき部分積分すると

$$e^{i\boldsymbol{k}_0\cdot\boldsymbol{r}_{21}}=\frac{1}{ik_0r_{21}}\frac{\partial}{\partial x}e^{ik_0r_{21}x}$$

であることから

$$I=\frac{e^{i\boldsymbol{k}_0\cdot\boldsymbol{r}_1}}{ik_0}\int_0^\infty\{\psi_\alpha(\boldsymbol{r}_1, 1, r_{21})e^{ik_0r_{21}}-\psi_\alpha(\boldsymbol{r}_1, -1, r_{21})e^{-ik_0r_{21}}\}dr_{21}$$
$$+(k_0^{-1}\text{ の高次の項})$$

これをさらに r_{21} につき部分積分し，ψ_α が $r_{21}\to\infty$ で0になることを用いると

$$I=\frac{1}{k_0^2}e^{i\boldsymbol{k}_0\cdot\boldsymbol{r}_1}\{\psi_\alpha(\boldsymbol{r}_1, 1, 0)+\psi_\alpha(\boldsymbol{r}_1, -1, 0)\}+O\left(\frac{1}{k_0^3}\right)$$

定義により $\psi_\alpha(\boldsymbol{r}_1, x, r_{21}=0)=\int\varphi_\alpha{}^*(\boldsymbol{r}_1)d\varphi'=2\pi\varphi_\alpha{}^*(\boldsymbol{r}_1)$ であるから

$$I=\frac{4\pi}{k_0^2}e^{i\boldsymbol{k}_0\cdot\boldsymbol{r}_1}\varphi_\alpha{}^*(\boldsymbol{r}_1)+O\left(\frac{1}{k_0^3}\right)$$

$g_{\alpha_0}^{\mathrm{BO}}$ の式中 $1/r_2$ を含む項はもっと高次になることがわかるので，最低次の項は

$$-\frac{2m_\mathrm{e}}{4\pi\hbar^2}\frac{4\pi e^2}{k_0^2}\int\varphi_\alpha{}^*(\boldsymbol{r}_1)e^{i\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{r}_1}\varphi_0(\boldsymbol{r}_1)d\boldsymbol{r}_1, \quad \boldsymbol{K}=\boldsymbol{k}_0-\boldsymbol{k}_\alpha$$

これを 5 章の(10)に相当する直接散乱振幅の式

$$f_{\alpha_0}^{\mathrm{BO}}=-\frac{2m_\mathrm{e}}{\hbar^2}\frac{e^2}{K^2}\int\varphi_\alpha{}^*(\boldsymbol{r}_1)e^{i\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{r}_1}\varphi_0(\boldsymbol{r}_1)d\boldsymbol{r}_1$$

とくらべると(25)が得られる。

4. 実験的にはやっかいだが理論的に最も考えやすい方法を述べると，電子線と原子線をそれぞれ x, y 方向に走らせて交差させ，その際どちらのスピンも $+z$ 方向を向くようにあらかじめ用意をしておく。(電子線は水銀などの重い原子による散乱でかなりよくスピンをかたよらせることができるし，原子線なら，不均一磁場の中を通るときの Zeeman(ゼーマン)効果でスピンの向きの違うものを分離できる)。このようにすると原子内電子と入射電子のスピンは平行で，全体として三重項にならざるを得ないから，そのようにして得られる断面積は $(k_\alpha/k_0)|f_{\alpha_0}^-|^2$ である。これをかたよっていない場合の結果(13)とくらべて $|f_{\alpha_0}^+|^2$ も決定できる。

なおこの実験で入射電子と原子内電子のスピンを逆向きにしておくと，電子のスピンは容易に向きを変えないことを利用して事実上二つの電子を区別することができる。そこで散乱後の自由電子または原子内電子のスピンの向きを検出することにより，電子交換が起こったかどうかを確かめられ，(10)の $|f_{\alpha0}|$, $|g_{\alpha0}|$ が別個に求められる。

演 習 問 題 7.

1. わかりやすくするため x 方向の運動についてだけ書くと，適当にえらばれた座標系で T は

$$T=-\frac{\hbar^2}{2M_\mathrm{A}}\frac{\partial^2}{\partial X_\mathrm{A}{}^2}-\frac{\hbar^2}{2M_\mathrm{B}}\frac{\partial^2}{\partial X_\mathrm{B}{}^2}-\frac{\hbar^2}{2m_\mathrm{e}}\sum_{j=1}^N\frac{\partial^2}{\partial x_{0j}^2} \qquad \text{(a)}$$

ただし X_A, X_B, x_{0j} はそれぞれ核 A, B および j 番目の電子の座標。ここでまず

$$X=X_\mathrm{A}-X_\mathrm{B}$$

$$X_n=\frac{M_A X_A+M_B X_B}{M_A+M_B}$$

とおくと，2 章の(29)から 2 章(30)を導いたのと同様にして(a)のはじめの 2 項は

$$-\frac{\hbar^2}{2M}\frac{\partial^2}{\partial X^2}-\frac{\hbar^2}{2(M_A+M_B)}\frac{\partial^2}{\partial X_n{}^2} \qquad \text{(b)}$$

つぎに

$$x_j=x_{0j}-X_n$$

$$(M_A+M_B+Nm_e)X_g=m_e\sum_j^N x_{0j}+(M_A+M_B)X_n$$

とおいて(b)の第二項と(a)の第三項との和を書き直すと

$$-\frac{\hbar^2}{2(M_A+M_B+Nm_e)}\frac{\partial^2}{\partial X_g{}^2}-\frac{\hbar^2}{2m_e}\sum_j^N\frac{\partial^2}{\partial x_j{}^2}-\frac{\hbar^2}{2(M_A+M_B)}\sum_{i,j}\frac{\partial}{\partial x_i}\frac{\partial}{\partial x_j}$$

このうち第一項は全系の重心運動を表わすから省く。同様に Y, Z 方向の運動エネルギーも変形できるので，それらを加えて(34)が得られる。

2. 積分

$$\int e^{-i\boldsymbol{k}_f\cdot\boldsymbol{\sigma}}\varphi_f{}^*(\boldsymbol{r}_B)\left\{T+\frac{e^2}{R}-\frac{e^2}{r_A}-\frac{e^2}{r_B}-E\right\}e^{i\boldsymbol{k}_i\cdot\boldsymbol{\rho}}\varphi_i(\boldsymbol{r}_A)dV \qquad \text{(a)}$$

を考える。T は(43)であり，E は全系のエネルギー。また体積要素 dV は

$$d\boldsymbol{\sigma}\,d\boldsymbol{r}_B \quad \text{または} \quad d\boldsymbol{\rho}\,d\boldsymbol{r}_A$$

と書ける（この二つの体積要素が同じ大きさであることは，直接 7·3 図による座標変換で確かめられる）。T に(43 a)の形をとると

$$\left(T-\frac{e^2}{r_A}-E\right)e^{i\boldsymbol{k}_i\cdot\boldsymbol{\rho}}\varphi_i(\boldsymbol{r}_A)=0 \qquad \text{(b)}$$

であるし，また T に(43 b)の形を用いると

$$\left(T-\frac{e^2}{r_B}-E\right)e^{-i\boldsymbol{k}_f\cdot\boldsymbol{\sigma}}\varphi_f{}^*(\boldsymbol{r}_B)=0 \qquad \text{(c)}$$

であることがわかる。そこで(a)において { } 内をそのまま $e^{i\boldsymbol{k}_i\cdot\boldsymbol{\rho}}\varphi_i$ に作用させ，(b)を用いるやり方と，{ } 内の T を部分積分により $e^{-i\boldsymbol{k}_f\cdot\boldsymbol{\sigma}}\varphi_f{}^*$ に作用させ，(c)を用いるやり方とをくらべてみると

$$\int e^{-i\boldsymbol{k}_f\cdot\boldsymbol{\sigma}}\varphi_f{}^*(\boldsymbol{r}_B)\left(\frac{e^2}{R}-\frac{e^2}{r_A}\right)e^{i\boldsymbol{k}_i\cdot\boldsymbol{\rho}}\varphi_i(\boldsymbol{r}_A)d\boldsymbol{\sigma}\,d\boldsymbol{r}_B$$

において括弧内を $e^2/R-e^2/r_B$ に変えても積分値に変わりないことがわかる。

3. (23)で

$$E_\alpha-E_0=E^--I$$

$$V_{\alpha\alpha}\simeq 0, \quad V_{00}\cong -e^2/R$$

とおけるから，

$$R\simeq\frac{e^2}{I-E^-}$$

がポテンシャル交差点の近似値を与える。

演習問題 8.

1. 個別つり合いの関係式 1 章の(45)から

$$(2J+1)k^2\sigma(J,k\to J+2,k')=(2J+5)k'^2\sigma(J+2,k'\to J,k)$$

左辺に 8 章の(39)を代入すると，逆過程の断面積が得られる。

$$\sigma(J,\,k\to J-2,\,k')=\frac{8}{15}\pi a_0{}^2\left(\frac{Q}{ea_0{}^2}\right)^2\frac{k'}{k}\frac{J(J-1)}{(2J-1)(2J+1)}$$

2. 同じ荷電粒子による標的分子の分極といっても電子入射と陽電子入射とでは分子内の電子雲がうしろにおしやられるか，手前に引き寄せられるかの違いがあるが，遠方での分極力のポテンシャルはいずれにしても(41)である。また電子入射では分子内電子との交換効果があり，陽電子では(ある入射エネルギーから上で)分子内の電子を一つ奪ってポジトロニウムを形成する可能性をもつなどの違いがある。しかし，ごく低エネルギーでの回転励起では 8-3 で述べたように遠距離力だけでだいたい勝負がつくので，(43)，(47)等の相互作用に差が出るかどうかをみればよい。Born 近似で断面積を計算すると相互作用の行列要素の絶対値の平方だけを含むので，たとえば(47)だけ考えたとき，電子と陽電子とで全体の符号が違うだけで断面積に影響はない。また(47)は $J\to J\pm1$ だけ，(43)からは $J\to J\pm2$ だけが可能な回転遷移となるので，両者は別個に扱ってよい。結局差が出るのは(43)の二つの項が強め合うか弱め合うかの差になる(陽電子では Qe の項の符号が変わる)。このために等核二原子分子の回転励起にはかなりの差が生じうる。

3. (31)の $q(\theta)=|f(\theta)|^2$ に 2 章の(74)の $f(\theta)$ を代入する。$\cos\theta=x$ とおき，ヒントに与えられた公式を利用すると

$$\begin{aligned}\sigma_{\rm m}&=\frac{\pi}{2k^2}\sum_{l=0}^{\infty}\sum_{l'=0}^{\infty}(2l+1)(2l'+1)(e^{2i\eta_l}-1)(e^{-2i\eta_{l'}}-1)\int_{-1}^{1}P_l(x)P_{l'}(x)(1-x)dx\\&=\frac{\pi}{k^2}\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)|e^{2i\eta_l}-1|^2-\frac{\pi}{k^2}\sum_{l=0}^{\infty}(l+1)(e^{2i\eta_l}-1)(e^{-2i\eta_{l+1}}-1)\\&\quad-\frac{\pi}{k^2}\sum_{l=0}^{\infty}l(e^{-2i\eta_{l-1}}-1)(e^{2i\eta_l}-1)\end{aligned}$$

このあと変形によりつぎの形にまとめることができる。

$$\begin{aligned}\sigma_{\rm m}&=\frac{\pi}{k^2}\sum_{l=0}^{\infty}(l+1)|e^{2i\eta_l}-e^{2i\eta_{l+1}}|^2\\&=\frac{4\pi}{k^2}\sum_{l=0}^{\infty}(l+1)\sin^2(\eta_l-\eta_{l+1})\end{aligned}$$

演習問題 9.

1. 基底状態にある分子数を単位体積あたり N_0，励起状態にある分子数を単位体積あたり N_1 とすると $N_0+N_1=N$ である。N_1 の時間的変化の割合は

$$\begin{aligned}\frac{dN_1}{dt}&=-k'(T)N_1\cdot N+k(T)N_0\cdot N\\&=k(T)N^2-\{k(T)+k'(T)\}N_1\cdot N\end{aligned}$$

ただし $k'(T)$ は脱励起の反応速度定数である。この微分方程式の解は

$$N_1(t)=\left\{N_1(t=0)-\frac{k}{k+k'}N\right\}\exp\{-N(k+k')t\}+\frac{k}{k+k'}N$$

したがって N_1 は $\exp(-t/\tau)$，$\tau=1/N(k+k')$ に比例して平衡値 $kN/(k+k')$ に近づく。1 分子あたりの内部エネルギー $(\varDelta E)N_1/N$ も同じ緩和時間 τ で平衡値に達する。なお，個別つり合いの原理から

$$k'(T)=k(T)e^{\Delta E/\kappa T} \quad (\kappa \text{ は Boltzmann 定数})$$

である。なお調和振動子の場合に，二番目以上の振動準位まで考慮に入れると，緩和時間は

$$\tau=\frac{1}{N(k'-k)}$$

になることがわかっている。

2. (31)で振動の範囲，したがって $x-x_0$ は小さい量だとして展開すれば

$$\Lambda_{vn}\simeq\delta_{vn}+\int_{-\infty}^{\infty}\varphi_v(x)\frac{\alpha m_A}{m_A+m_B}(x-x_0)\varphi_n(x)dx$$

振動遷移を起こす第二項は $m_A/(m_A+m_B)$ に比例するから，$m_A/m_B\gg 1$ の場合にくらべて $m_A/m_B\ll 1$ の場合の Λ_{vn} が著しく小さくなり，(33)によって遷移確率も小さくなる。なお m_B が小さいために $m_A/m_B\gg 1$ となっているような場合(たとえば B が水素原子である場合)，衝突粒子 C があまり軽くないとすると，衝突によってBは容易に押されて 9・1 図の左の方向へ移動するが，Aは重くてそれほど動かないので，結局衝突の間 AB の距離が著しく平衡距離からはずれることになる。そのような場合ひずみ波の近似(17)は著しく誤った遷移確率を与えるおそれがある。

索　引

E

F

G

H

I

J

K

衝突断面積または反応速度定数を掲げてある主な反応の索引

高柳和夫 略歴

1926 年　北海道に生まれる
1948 年　東京大学理学部物理学科卒業
1950 年　埼玉大学文理学部助手
1955 年　理学博士
（講師・助教授を経て）
1965 年　埼玉大学理工学部教授
1966 年　東京大学宇宙航空研究所教授
1981 年　宇宙科学研究所教授
1987 年　東京大学名誉教授
1990 年　宇宙科学研究所名誉教授
1991 年　芝浦工業大学システム工学部教授

1972 年 6 月 15 日　初版発行
1996 年 4 月 17 日　改訂版発行

新物理学シリーズ 10
電子・原子・分子の衝突

著　者　高柳和夫
発行者　山本　格

発行所　株式会社 培風館
東京都千代田区九段南 4-3-12・郵便番号102
電話(03)3262-5256(代表)・振替00140-7-44725

中央印刷・三水舎製本

PRINTED IN JAPAN

ISBN4-563-02450-3 C3342